



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

BR 9331132
INIS-BR--3118

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DA REDUÇÃO DO
TRICARBONATO DE AMÔNIO E URÂNIO A DIÓXIDO DE
URÂNIO EM FORNO DE LEITO FLUIDIZADO**

CLÁUDIO BRASIL LEITÃO JÚNIOR

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella

16.4

São Paulo
1992

**Aos meus pais,
Cláudio e Aparecida**

Todo saber e todo aumento de
nosso saber, em vez de terminar
em uma solução, dá antes início a
nova dúvida. Aumentar o saber
significa aumentar as dúvidas. E a
cada resposta nova pergunta se
segue."

Hermann Hesse

AGRADECIMENTOS

A Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP),

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,

Ao Dr. Humberto Gracher Riella, pela orientação e apoio,

Ao MsC Reginaldo Pereira Gomes, pela oportunidade e pelas discussões referentes ao trabalho,

A Marycel Elena Barbosa Figols, pela revisão do texto e pelo apoio,

Ao Wilmar Barbosa, Sérgio Carneiro dos Reis e Ana Maria M. Santos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN),

Ao Lauro Roberto dos Santos, Márcio Aparecido Zorzetto, José Maria Fidélis e Wagner Roberto Terazan pela colaboração na realização de diversos experimentos,

Ao Paulo Ernesto Oliveira Lainetti, Elita Urano de Carvalho Frajndlich, Gláucia Regina Tanzillo Santos, Selma Luiza Silva, Aparecida Tiyo Okada Nakamura e Cristina Oscrovani Leandro.

Ao Celso Vieira de Moraes, pela dedicação na obtenção de fotografias por Microscopia Eletrônica de Varredura,

A Martha Yoshiko Maekawa pela presteza na realização dos desenhos,

A Sonia Aparecida Oliveira,

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

ESTUDO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DA REDUÇÃO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO A DIÓXIDO DE URÂNIO EM FORNO DE LEITO FLUIDIZADO

Cláudio Brasil Leitão Júnior

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo dos parâmetros de processo da redução de TCAU (tricarbonato de amônio e uranilo) a UO_2 (dióxido de urânio), com boas características físicas e químicas, em leito fluidizado.

Inicialmente, foram realizados experimentos de fluidização a frio de UO_2 em uma coluna de acrílico. Em seguida, foram realizados experimentos de redução de TCAU a UO_2 , nas quais foram estudadas a influência de parâmetros do processo na granulometria, área de superfície específica, porosidade e teor de fluoreto no pó de UO_2 produzido.

Como última etapa, foram realizados testes de compactação e sinterização de pastilhas de UO_2 para se estudar o desempenho do pó de UO_2 obtido via leito fluidizado na produção de pastilhas combustíveis.

STUDY OF PROCESS PARAMETERS FOR THE REDUCTION OF AMMONIUM URANYL CARBONATE TO URANIUM DIOXIDE IN FLUIDIZED BED FURNACE

Cláudio Brasil Leitão Júnior

ABSTRACT

This work consists of studying the process parameters of AUC (ammonium uranyl carbonate) to UO_2 (uranium dioxide) reduction, with good physical and chemical characteristics, in fluidized bed.

Initially, it was performed UO_2 cold fluidization experiments with an acrylic column. Afterward, it was done AUC to UO_2 reduction experiments, in which the process parameters influence in the granulometry, specific surface area, porosity and fluoride amount on the UO_2 powder produced were studied.

As a last step, it was done compacting and sinterizing tests of UO_2 pellets in order to appreciate the UO_2 powder performance, obtained by fluidized bed, in the fuel pellets fabrication.

INDICE

	página
1. Introdução	1
1.1 Tipos de Reatores de Potência	6
1.1.1 Reatores do tipo CGR	6
1.1.2 Reatores do tipo AGR	8
1.1.3 Reatores do tipo PWR	9
1.1.4 Reatores de Água Pesada (HWR)	10
1.1.4.1 Concepção canadense do HWR	10
1.1.4.2 Concepção inglesa do HWR	11
1.1.5 Reatores a Alta Temperatura (HTGR)	11
1.1.6 Reatores do tipo "Fast-Breeder" (FBR)	12
1.2 Ciclo do Combustível	12
1.3 Objetivo	15
2. Processos de Reconversão do UF₆ a UO₂	16
2.1 Via seca	17
2.2 Via úmida	19
2.2.1 Processo DUA	19
2.2.2 Processo TCAU	21
2.3 Vantagens do processo TCAU sobre o processo DUA	22
3. Fluidização	28
3.1 Definições e Características	28
3.2 Propriedades dos leitos fluidizados e cálculos relativos à fluidização	31
3.2.1 Porosidade	31
3.2.2 Velocidade de fluidização	31
3.2.3 Densidade do leito fluidizado	32
3.2.4 Altura do leito	32
3.3 Tipos de leito fluidizado	33
3.4 Fluidização dos pós quanto à fluidização	36
4. Experimentos de fluidização a frio	37
4.1 Resultados experimentais de fluidização a frio	42

4.2	Considerações sobre os resultados experimentais	55
5.	A Redução do TCAU a UO_2	58
5.1	A Redução do TCAU a UO_2 em leito estático	58
5.2	O Protótipo de Redução de TCAU a UO_2 em Leito Fluidizado	61
5.3	Descrição sucinta do procedimento de redução de TCAU a UO_2 em leito fluidizado	70
6.	Resultados e Conclusões	71
6.1	Especificação para o pó de dióxido de urânio	71
6.1.1	Concentração máxima de impurezas	72
6.1.2	Quantidade total de urânio	74
6.1.3	Relação oxigênio/urânio (O/U)	74
6.1.4	Densidade solta e batida	74
6.1.5	Tamanho médio de partícula	75
6.1.6	Área de superfície específica	76
6.1.7	Fluidez	77
6.2	Experimentos de redução de TCAU a UO_2 em Leito Fluidizado	78
6.2.1	Experimentos preliminares de redução	81
6.2.2	Influência da variação dos parâmetros do processo de redução sobre as propriedades do pó de UO_2	83
6.3	Testes de compactação e sinterização de pastilhas	95
6.4	Conclusões	101
	Referências bibliográficas	103

<u>Índices</u>		<u>página</u>
I.	Reatores nucleares - tipos e linhas	9
II.	Características do pó de UO_2 proveniente do processo DUA, TCAU e IDR	27
III.	Propriedades físicas do pó de UO_2 utilizado nos experimentos de fluidização	41
IV.	Massa de UO_2 utilizada nos experimentos de fluidização e as respectivas relações de volume	44
V.	Dados obtidos com a placa cônica - massa: 2000 g	48

VI.	Dados obtidos com a placa cônica - massa: 3000 g	48
VII.	Dados obtidos com a placa cônica - massa: 4000 g	49
VIII.	Dados obtidos com a placa cônica - massa: 5000 g	49
IX.	Dados obtidos com a placa cônica - massa: 6500 g	50
X.	Dados obtidos com a placa plana - massa: 2000 g	50
XI.	Dados obtidos com a placa plana - massa: 3000 g	51
XII.	Dados obtidos com a placa plana - massa: 4000 g	51
XIII.	Dados obtidos com a placa plana - massa: 5000 g	52
XIV.	Dados obtidos com a placa plana - massa: 6500 g	52
XV.	Expansão total do leito - placa cônica	55
XVI.	Expansão total do leito - placa plana	56
XVII.	Concentração máxima de impurezas não metálicas no pó de UO_2	73
XVIII.	Concentração máxima de impurezas metálicas no pó de UO_2	73
XIX.	Principais propriedades físicas do TCAU	78
XX.	Principais propriedades químicas do TCAU	79
XXI.	Experimentos preliminares de pirohidrólise do pó de UO_2	85
XXII.	Experimentos de pirohidrólise do pó de UO_2	86
XXIII.	Parâmetros do processo de redução e características do pó de UO_2 obtido	86
XXIV.	Características porosimétricas do pó de UO_2	90
XXV.	Tamanho médio de partícula do pó de UO_2	92
XXVI.	Concentração de impurezas no pó de UO_2	93
XXVII.	Características físicas do pó de UO_2 e parâmetros do processo de redução	95
XXVIII.	Relação da densidade da pastilha verde e da pastilha sinterizada com a carga de compactação	99

Figuras

1.	Estimativas das taxas de crescimento médio anual no período: 1988-2005	2
2.	Situação da energia nuclear no mundo	4
3.	Tipos de reator em operação e em construção	7
4.	Ciclo do urânio para reatores que utilizam UO_2 como combustível	14

5.	Diagrama de blocos das principais etapas de conversão de UF_6/NU a pastilhas	18
6.	Conversão de UF_6 a UO_2 por leito fluidizado	20
7.	Conversão de UF_6 a UO_2 por forno rotativo (IDR)	20
8.	Diagrama de blocos da produção de TCAU a partir do UF_6	23
9.	Efeito do pH de precipitação na área de superfície específica e no tamanho de cristalito	25
10.	Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de TCAU	26
11.	Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de DUA	26
12.	Leito de sólidos fluidizado	29
13.	Gráfico $\Delta p \times U$ para leitos onde existem regiões não fluidizadas	30
14.	Leito particulado	34
15.	Tipos de leito agregativo	35
16.	Placa plana de pó de aço inoxidável sinterizado	38
17.	Placa cônica de pó de aço inoxidável sinterizado	39
18.	Desenho esquemático do sistema para testes de fluidização a frio do UO_2	40
19.	Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de UO_2 utilizado nos experimentos de fluidização a frio	42
20.	Distribuição granulométrica do pó de UO_2	43
21.	Parâmetros do leito - placa plana	45
22.	Parâmetros do leito - placa cônica	46
23.	Gráfico da expansão do leito versus vazão de gás para a placa cônica	53
24.	Gráfico da expansão do leito versus vazão de gás para a placa plana	54
25.	Forno de redução de TCAU a UO_2 a leito estático	59
26.	Desenho esquemático do primeiro protótipo de leito fluidizado para redução de TCAU a UO_2	62
27.	Desenho esquemático do segundo protótipo de leito fluidizado para redução de TCAU a UO_2	63
28.	Vista geral do protótipo de redução de TCAU a UO_2 em leito fluidizado	65
29.	Reator de redução	66
30.	Dispositivo para alimentação de TCAU	67
31.	Vaso pulmão de UO_2	68

32.	Forno para craqueamento de amônia	68
33.	Equipamento para pirohidrólise	69
34.	Curva termogravimétrica da decomposição do TCAU	80
35.	Curva de distribuição granulométrica do TCAU	82
36.	Gráfico da variação da área de superfície específica em função do tempo de redução	87
37.	Curva intrusão acumulada x diâmetro de poros do pó de UO_2	88
38.	Curva de distribuição granulométrica do pó de UO_2	91
39.	Difratograma de raios-X do pó de UO_2 obtido no leito fluidizado	94
40.	Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de UO_2 obtido no leito fluidizado	94
41.	Gráfico da densidade da pastilha "verde" em função da pressão de compactação	96
42.	Gráfico da densidade da pastilha sinterizada em função da densidade da pastilha "verde"	97
43.	Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de UO_2 sinterizada	100
44.	Gráfico da distribuição de tamanho de grãos da pastilha de UO_2 sinterizada	100

Capítulo I

Introdução

Dentro de qualquer economia, as fontes energéticas representam um dos elementos mais importantes para o desenvolvimento econômico, tornando-se um padrão para avaliação do estágio de desenvolvimento de qualquer país.

Em virtude do grande desenvolvimento tecnológico mundial, novas fontes energéticas são necessárias, devido ao aumento sempre crescente na demanda (Figura 1).

A energia nuclear é a mais recente forma de energia colocada a serviço do homem e já venceu a

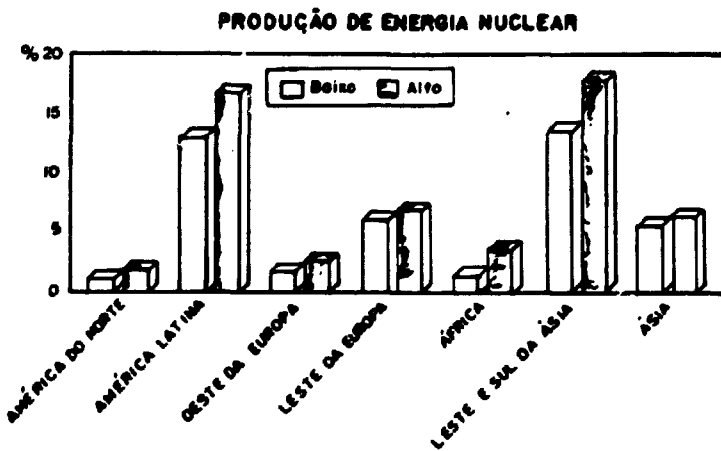
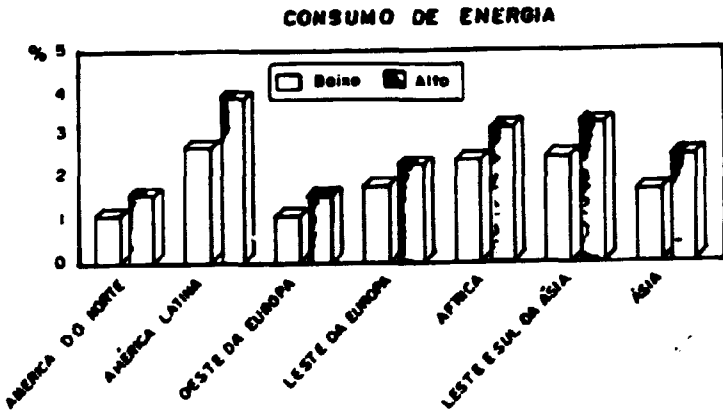


FIG. 1: ESTIMATIVAS DAS TAXAS DE CRESCIMENTO MÉDIO ANUAL NO PERÍODO: 1988 - 2005 /20/

fase preliminar da experimentação, atingindo um alto grau de competitividade econômica com outras fontes de energia.

Atualmente existem 433 usinas nucleares em operação no mundo, e outras 98 usinas estão em construção (Figura 2). Vinte e seis países geram eletricidade através de usinas nucleares. Em onze países, um terço ou mais do total da energia elétrica produzida provém de usinas nucleares. A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) estima que a produção de energia nuclear irá crescer por uma média entre 65 e 95% no período de 1988 a 2005.

Os reatores nucleares geram energia através da fissão do núcleo de determinados isótopos de urânio. Quando o átomo de urânio é fissionado, há liberação de energia, da ordem de 200 MeV, e a produção de nêutrons de alta energia, que, após serem moderados, fissionarão outros núcleos, mantendo uma reação em cadeia. Os reatores possuem meios para manter essa reação em cadeia de forma controlada, através de materiais absorvedores de nêutrons, tais como: barras de carbeto de boro, cádmio, prata ou índio.

Os reatores nucleares podem ser classificados sob os seguintes aspectos /28/:

- i) energia dos nêutrons utilizados para fissão
- ii) propósito de funcionamento do reator
- iii) tipo de combustível e/ou refrigerante e/ou moderador

i - quanto a energia dos nêutrons utilizados para fissão:

- a) *reatores rápidos* - são reatores nos quais os

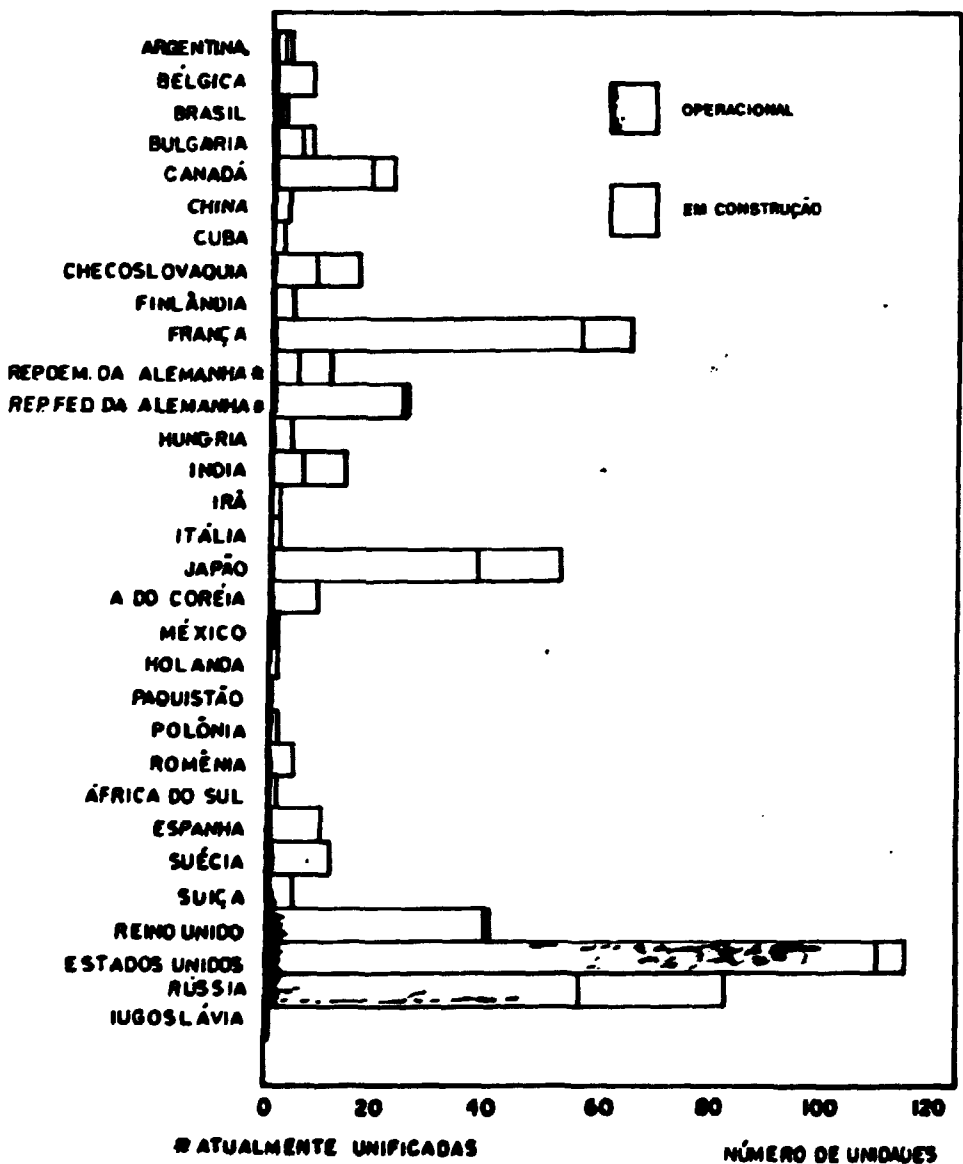


FIG. 2: SITUAÇÃO DA ENERGIA NUCLEAR NO MUNDO

nêutrons rápidos, ou seja, de alta energia (maiores que 100 keV) causam a maioria das fissões.

b) *reatores intermediários ou epitérmicos* - nêutrons epitérmicos, ou seja, de média energia (na faixa 0,3 a 10 keV) causam a maioria das fissões.

c) *reatores térmicos* - nêutrons térmicos, ou seja, de baixa energia (menor que 0,3 keV) causam a maioria das fissões.

ii - quanto ao propósito de funcionamento:

a) *reatores de potência* - tem a finalidade de gerar energia. Podem gerar energia elétrica, servir para aquecimento industrial e residencial, servir para propulsão de embarcações, etc.

b) *reatores de pesquisa* - tem a finalidade de pesquisa, irradiação e teste de materiais, produção de radioisótopos e etc.

c) *reatores de ensino* - tem a finalidade de treinamento e ensino.

iii - quanto ao tipo de combustível/refrigerante/moderador podem-se definir alguns tipos de reatores de potência:

a) reatores refrigerados a gás (moderados a grafita) (GCR), reatores avançados refrigerados a gás (AGR), reatores de alta temperatura refrigerados a gás (HTGR) e reatores rápidos refrigerados a gás (GCFBR) usando urânio natural ou levemente enriquecido.

b) reatores refrigerados e moderados a água leve (PWR, BWR), usando urânio levemente enriquecido.

c) reatores de água pesada (HWR) usando urânio natural, água pesada como moderador e água leve ou pesada como refrigerante.

d) reatores rápidos usando plutônio e urânio como combustível e metal líquido (sódio) como refrigerante.

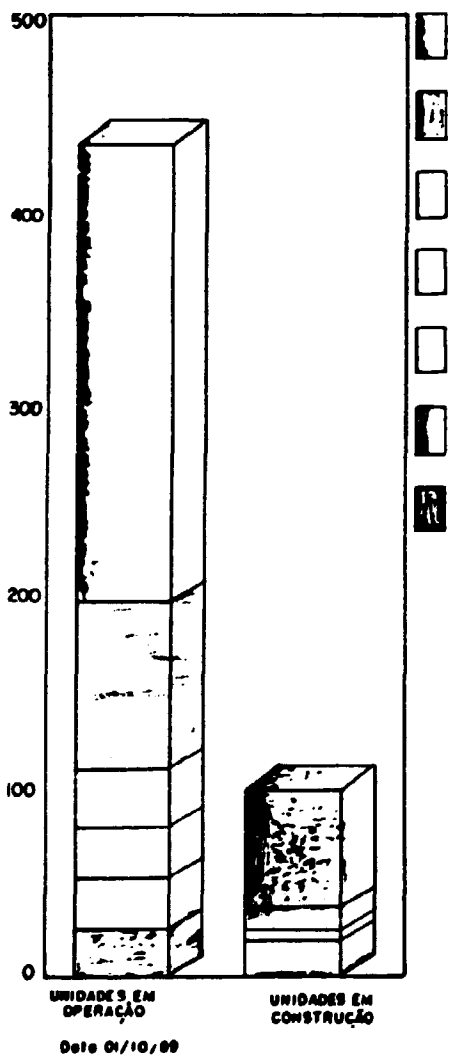
Diversos tipos de reatores estão em operação ou em construção no mundo (Figura 3). Os principais tipos de reatores existentes na atualidade, apresentados na Tabela I, e seus elementos combustíveis serão sumariamente analisados /9, 11, 24/.

1.1 Tipos de reatores de Potência

1.1.1 Reatores do tipo GCR

Os reatores do tipo GCR (Gas Cooled Reactor) são reatores que usam o urânio natural (metálico) como combustível, moderados a grafita e usando como refrigerante o gás carbônico. Essa linha de reatores foi desenvolvida na Grã-Bretanha e na França. As suas duas maiores características são: ciclo do combustível simples e de baixo custo; alta taxa de produção de plutônio (500 kg/1.000 MWe/ano).

O elemento combustível desses



- PWR:** Reator moderado e refrigerado a água leve pressurizada
- BWR:** Reator moderado e refrigerado a água leve fervente
- GCR:** Reator moderado a grafite e refrigerado a gás.
- LWGR:** Reator moderado a grafite e refrigerado a água leve
- PHWR:** Reator moderado e refrigerado a água pesada pressurizada.
- AGR:** Reator avançado moderado a grafite e refrigerado a gás.
- Outros:** Inclui reatores rápidos; Reatores de alta temperatura moderados a grafite e refrigerado a gás; Reatores moderados a água pesada e refrigerados a água leve fervente; Reatores geradores de vapor a água pesada.

REATORES DE PESQUISA EM OPERAÇÃO

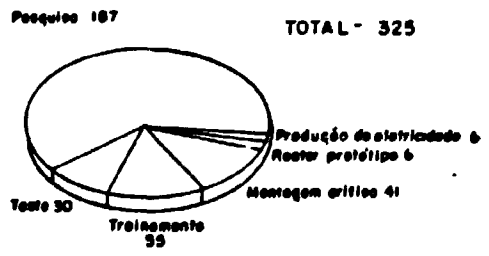


FIG. 3. TIPOS DE REATOR EM OPERAÇÃO E EM CONSTRUÇÃO

reatores é constituído por barras cilíndricas de urânio metálico natural, em geral com um diâmetro da ordem de 2.5 cm e um comprimento aproximado de 100 cm por elemento, encamisada a "Magnox", uma liga de magnésio e alumínio. Os elementos combustíveis são posicionados em canais abertos nos próprios blocos de grafita, que constitui o moderador, em geral com 6 a 8 elementos em cada canal, empilhados um em cima do outro, como se fosse uma barra única. O gás refrigerante escoia por entre as paredes do canal e a superfície externa do elemento combustível. Esta superfície tem uma série de aletas que servem não só para provocar o turbilhonamento do gás como para aumentar a superfície de transferência de calor.

1.1.2 Reactores do tipo AGR

Os reatores do tipo AGR (Advanced Gas-cooled Reactor) representam uma versão mais adiantada do GCR, na qual houve modificações na tecnologia do combustível. O AGR usa urânio enriquecido ao invés do urânio natural, proporcionando um melhor rendimento térmico. Seu elemento combustível possui revestimento de aço inox ao invés do "Magnox" utilizado nos GCR. Utiliza como moderador a grafita e como refrigerante o gás carbônico.

Os elementos combustíveis dos reatores do tipo AGR são constituídos por um conjunto de varetas finas de aço inoxidável, de diâmetro aproximado de 1 cm e comprimento de 100 cm. No seu interior são colocadas pastilhas de UO_2 (dióxido de urânio) com enriquecimento médio em ^{235}U de 2.5%.

TABELA I
REATORES NUCLEARES - TIPOS E LINHAS

TIPOS OU LINHAS DE REATORES	ESPECTRO
GCR Gas-Cooled Reactor	Térmico
AGR Advanced Gas-Cooled Reactor	Térmico
<p style="text-align: center;">PWR Pressurized Water Reactor</p> <p>LWR Light Water Reactor</p> <p style="text-align: center;">BWR Boiling Water Reactor</p>	Térmico
<p style="text-align: center;">CANDU Canadian D₂O Natural Uranium</p> <p>HWR Heavy Water Reactor</p> <p style="text-align: center;">SGHWR Steam Generating Water Reactor</p>	Térmico
HTGR High Temperature Gas-Cooled Reactor	Térmico
FBR Fast Breeder Reactor	Rápido

1.1.3 Reatores do tipo PWR

Os reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) são os mais adotados mundialmente. Juntamente com os do tipo BWR (Boiling Water Reactor) constituem os

denominados LWR (Light Water Reactors). São reatores compactos e econômicos, mesmo para baixa ou média potência (50-150 MWe). Os PWR são moderados a água leve e utilizam como refrigerante o mesmo material pressurizado.

O elemento combustível do reator PWR é constituído por um conjunto de varetas fabricadas em zircaloy 4 /25/, contendo no seu interior pastilhas de UO_2 com enriquecimento de 2 a 3%.

11.4 Reatores de Água Pesada (HWR)

11.4.1 Concepção Canadense do HWR

O protótipo comercial do HWR (Heavy Water Reactor) Canadense é o reator de "Douglas Point", situado em Douglas Point, Ontário, Canadá.

Este reator é conhecido como CANDU (CANadian D_2O -Natural Uranium) e é um reator moderado e refrigerado a água pesada (D_2O). Utiliza o urânio natural como combustível na forma de óxido (UO_2).

O elemento combustível desse reator é constituído por um conjunto de 19 varetas de zircaloy 2 /25/, contendo no seu interior pastilhas de UO_2 natural.

1.1.4.2 Concepção Inglesa do HWR

O reator a água pesada de concepção britânica é o denominado SGHWR (Steam Generating Heavy Water Reactor). São reatores moderados a água pesada, utilizando como refrigerante a água leve. Constitue um tipo de reator bastante flexível, podendo ser viável economicamente para pequeno e médio portes.

O elemento combustível do SGHWR é bastante similar ao HWR canadense. Ele é constituído por varetas de zircaloy 2 /25/, contendo no seu interior pastilhas de UO_2 , com um enriquecimento médio da ordem de 2.4% em peso do ^{235}U .

1.1.5 Reatores a Alta Temperatura (HTGR)

Os reatores a alta temperatura, os HTGR (High Temperature Gas-Cooled Reactor) são reatores *convertedores*, uma vez que além do material físsil (^{235}U) usam elementos de material fértil (^{232}Th) para a produção de novo material físsil (^{233}U), que poderá ser usado nos ciclos subsequentes ou guardado para ser usado em outros reatores do mesmo tipo. Utilizam como refrigerante o gás He (hélio).

A *razão de conversão* (C) é definida como /3/:

$$C = \frac{\text{número de átomos físsis produzidos do isótopo fértil/segundo}}{\text{número de átomos físsis do combustível destruído/segundo}}$$

O elemento combustível do HTGR é formado por pequenas esferas de $(U,Th)O_2$, $(U,Th)C$ ou $(U,Th)C_2$ encapsuladas por camadas de material cerâmico, o carbono pirolítico.

1.1.6 Reatores do tipo "Fast-Breeder" (FBR)

Os reatores rápidos, denominados "Fast-Breeders Reactors" (FBR), são reatores conversores em que a razão de conversão é maior que a unidade. Os reatores do tipo FBR produzem material fissil em maior quantidade do que consomem, através da transmutação do elemento fértil de sua cobertura - o ^{238}U , em ^{239}Pu (plutônio). Existem dois tipos principais de reatores rápidos: o LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor), refrigerado a sódio líquido e o GCFR (Gas Cooled Fast-Breeder Reactor).

O elemento combustível do LMFBR é constituído por um conjunto de varetas de aço inoxidável, contendo em seu interior pastilhas de UO_2 - PuO_2 . Os reatores do tipo GCFR tem elemento combustível similar ao do LMFBR, razão pela qual as experiências para o desenvolvimento de combustíveis são feitas visando os dois tipos.

1.2 Ciclo do Combustível

O dióxido de urânio (UO_2) é amplamente utilizado como matéria prima para a produção de

combustível nuclear devido a diversos fatores, tais como: boa estabilidade térmica, alto ponto de fusão, estabilidade à corrosão térmica em água e vapor d'água, estabilidade a danos de radiação e baixa dilatação térmica até 1800 °C /32/.

Antes de ser utilizado como combustível nuclear, o urânio contido nos minérios passam por uma longa série de processos, denominada de Ciclo do Combustível Nuclear /7, 26/, cujo diagrama é mostrado na Figura 4.

Inicialmente, é feita a prospecção, que consiste no trabalho de reconhecimento de regiões onde haja indícios de existência do minério de urânio, passando por fases intermediárias de sondagem e avaliação econômica. A etapa seguinte é a seleção da área, realizada rigorosamente através de critérios geológicos, pela análise de bibliografias, mapas geológicos regionais, mineralização, localização geográfica e facilidade de operação.

Na sequência, após a exploração da jazida, o minério é submetido a etapas químicas para beneficiamento, obtenção do concentrado (yellow cake) e purificação, obtendo-se um sal de urânio (DUA - diuranato de amônio) purificado. Este DUA é então calcinado ao ar, produzindo o UO_2 que é reduzido a UO_2 com H_2 . Neste ponto, obtém-se o UO_2 , matéria prima para a fabricação de elementos combustíveis. Porém, devido ao interesse existente no enriquecimento, ou seja, no aumento da concentração isotópica do ^{235}U , que é o isótopo físsil, o processamento continua até a obtenção do UF_6 (hexafluoreto de urânio). Isto se deve ao fato da maioria dos processos de enriquecimento do urânio, existentes na atualidade em escala industrial, ter como matéria prima o UF_6 . Esta etapa, encerrada com a produção do UF_6 , é denominada de Conversão.

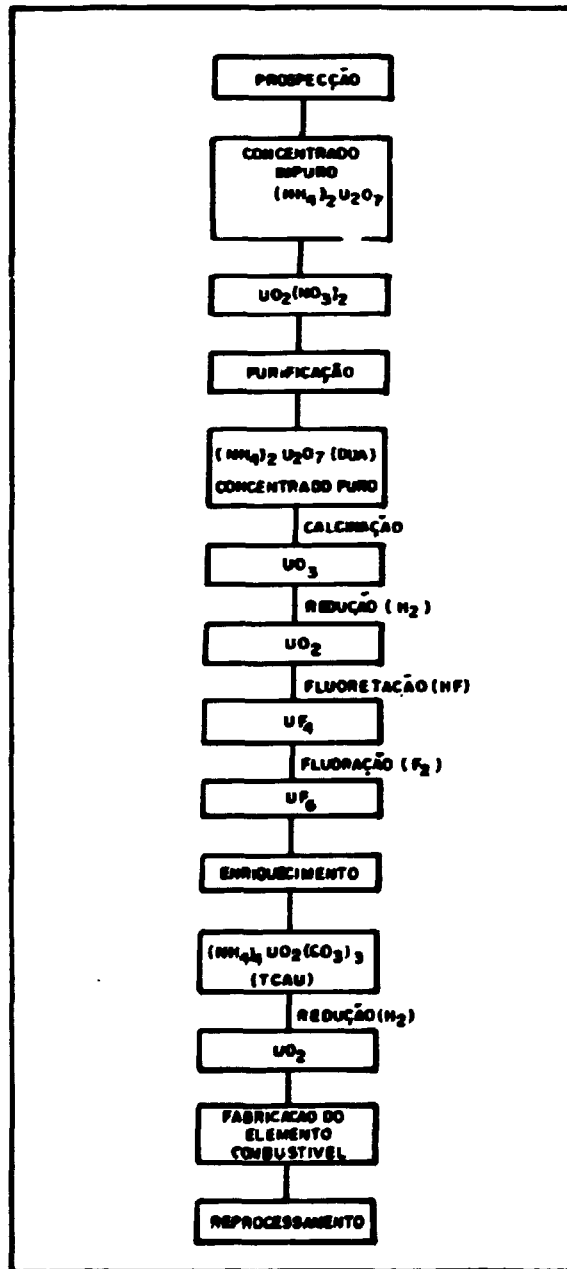


FIG. 4 : CICLO DO URÂNIO PARA REZTORES QUE UTILIZAM UO_2 COMO COMBUSTÍVEL

Após o enriquecimento do urânio, é necessário obter novamente o UO_2 . Esta etapa é denominada de **Reconversão**. A reconversão do UF_6 pode ser realizada por diferentes processos. No IPEN-CNEN/SP, a reconversão é realizada por via úmida, tendo como produto intermediário o TCAU (tricarbonato de amônio e urânio), um composto de urânio obtido pela primeira vez em 1824 por Berzelius /4/ e amplamente utilizado na tecnologia nuclear nos últimos anos. O TCAU pode ser transformado a UO_2 através de dois processos: leito estático e leito fluidizado.

O forno de redução de TCAU a UO_2 em leito estático, instalado no Projeto Combustível Nuclear do IPEN, está em operação desde 1972 /12/. O desenvolvimento do processo de redução de TCAU a UO_2 em leito fluidizado teve seu início em 1984 no Departamento de Engenharia Química, e posteriormente continuou no Projeto Combustível Nuclear. Atualmente existe um protótipo para redução de TCAU em leito fluidizado com capacidade de processamento de 4 kg de TCAU /16/, sistema que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho. Este protótipo está instalado na Divisão de Reconversão do UF, (MQC) do Projeto Combustível Nuclear.

1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo dos parâmetros do processo de redução do TCAU a UO_2 em leito fluidizado, visando a obtenção de um produto (UO_2) com características físicas e metalúrgicas que satisfaçam as especificações para uso como combustível nuclear.

Capítulo 2

Processos de Reconversão de UF₆ a UO₂

Industrialmente, existem basicamente duas rotas para reconversão de UF₆ a UO₂: via seca e via úmida /2/.

Nos processos de reconversão por via seca, temos a conversão direta do UF₆ a UO₂, sem etapas intermediárias e sem a produção de rejeitos líquidos. O processo mais conhecido é o IDR (Integrated Dry Route) que utiliza um forno rotativo.

Nos processos de reconversão por via úmida, existem produtos intermediários e há geração de rejeitos

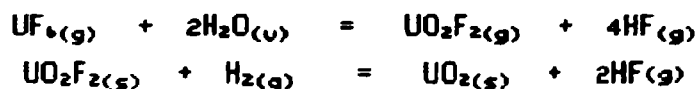
líquidos. Os principais processos são os do DUA (diuranato de amônio) e do TCAU (tricarbonato de amônio e uranilo).

Na Figura 5 mostra-se um diagrama de blocos com as etapas de cada processo.

2.1 Via seca

Nos processos por via seca /8/ o UF_6 gasoso é levado para uma atmosfera de vapor superaquecido produzindo o UO_2F_2 . O fluoreto de uranilo é reduzido, por reação com hidrogênio, a UO_2 , que é o óxido estável nesta reação.

As principais reações envolvidas no processo são:



A reação global pode ser escrita como:



Nos últimos dez anos, têm sido desenvolvidos dois diferentes processos de via seca. A rota via leite fluidizado (fig. 6) foi estudada no Laboratório Nacional de Argonne e uma planta está em operação na United Nuclear Corporation /8/.

Na Europa, o mesmo processo tem sido estudado e uma planta está em operação na Inglaterra /8/.

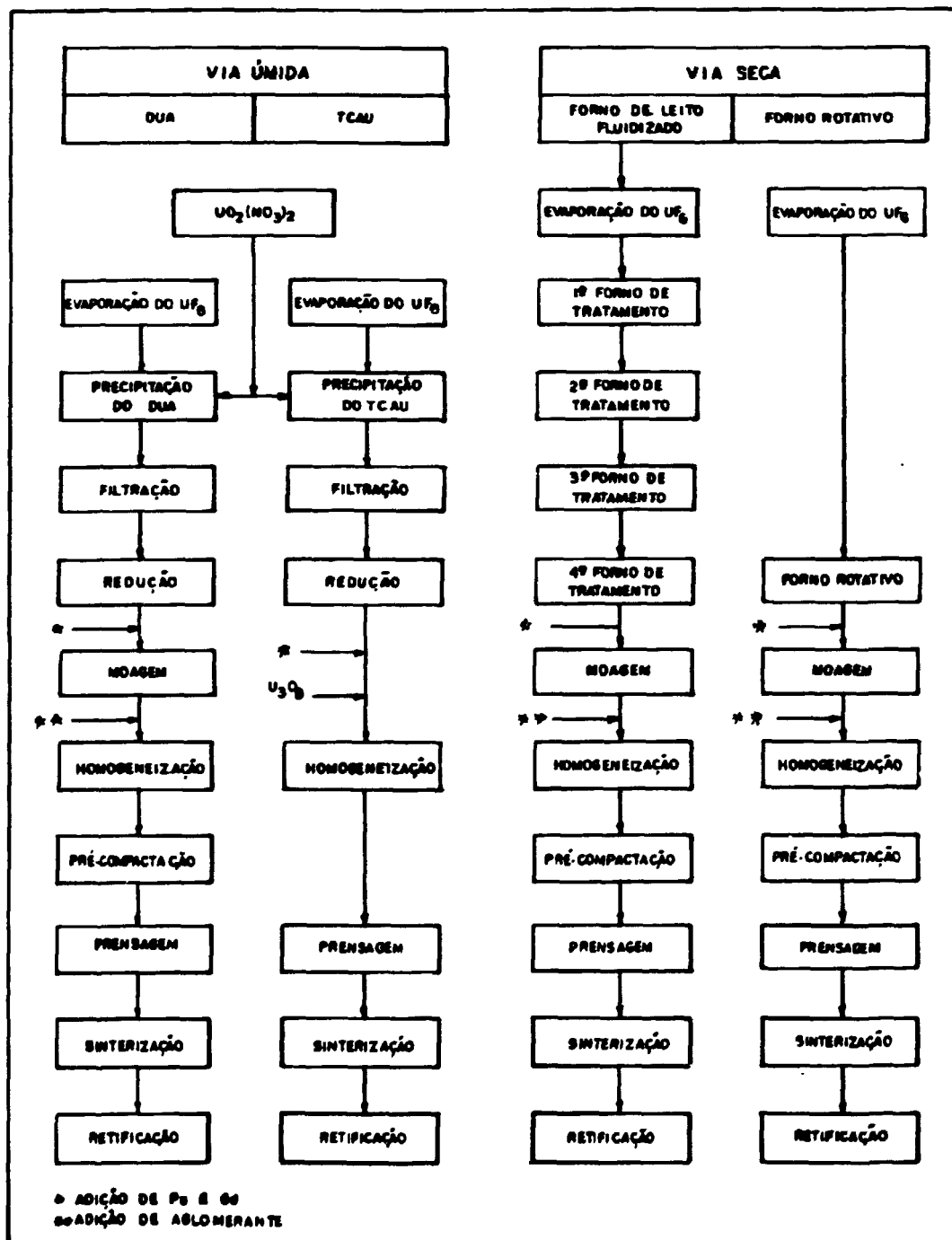


FIG. 5: DIAGRAMA DE BLOCOS DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE CONVERSÃO DO UF₆ / UO₂ A PASTILHAS

Porém, ao invés de leitos fluidizados utilizam-se fornos rotativos (fig. 7).

Os processos de conversão por via seca têm custo operacional mais baixo do que os processos de via úmida /8/.

2.2 Via úmida

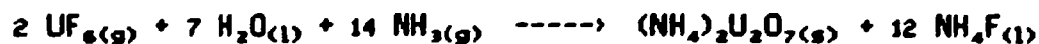
Nos processos de conversão por via úmida há, como foi mencionado anteriormente, a produção de compostos intermediários: DUA ou TCAU.

Os processos de via úmida exigem uma planta de tratamento de rejeitos que adiciona 20% de custo ao investimento, mas que também dá algum retorno na redução das perdas de urânio e na reciclagem da amônia /8/.

2.2.1 Processo DUA

O processo DUA foi o primeiro processo desenvolvido para uma escala industrial /8/.

Neste processo, o UF_6 gasoso é hidrolisado e reage com amônia. A reação global é /34/:



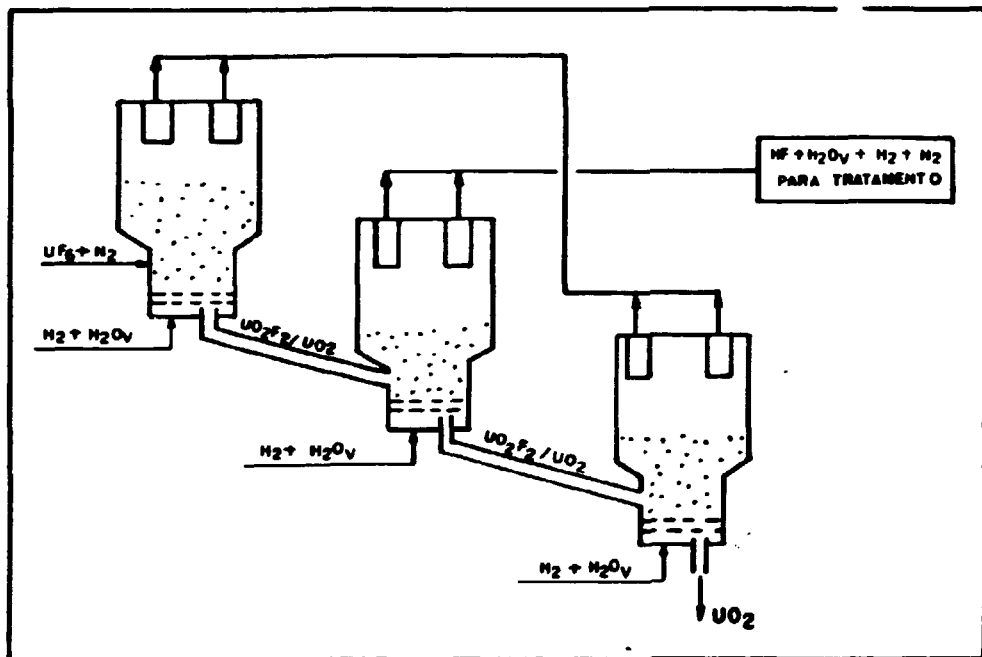


FIG. 6 : CONVERSÃO DE UF_6 A UO_2 POR LEITO FLUIDIZADO

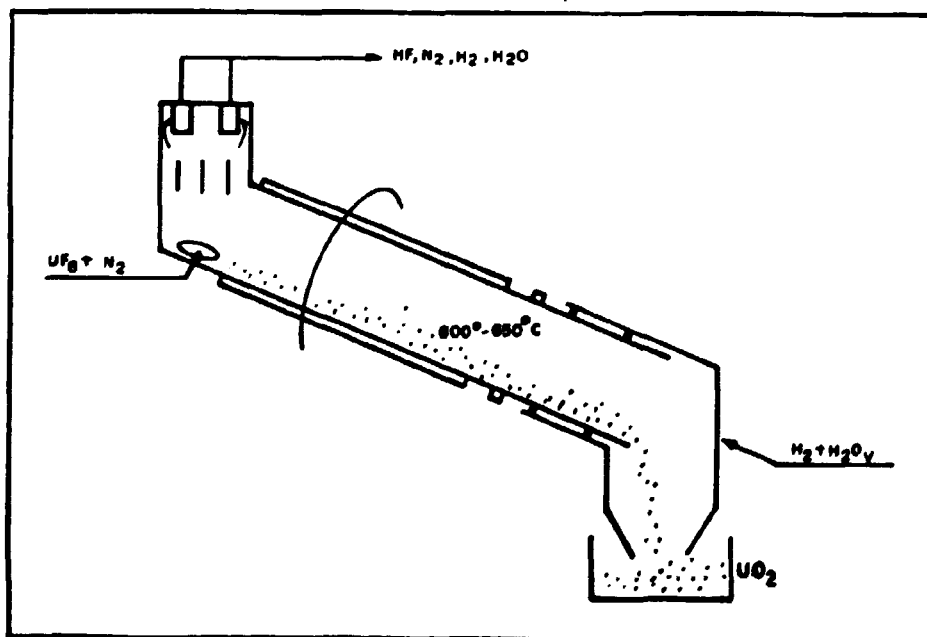


FIG. 7 CONVERSÃO DE UF_6 A UO_2 POR FORNO ROTATIVO (IOR)

O DUA pode ser obtido alternativamente a partir do nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) segundo a reação:

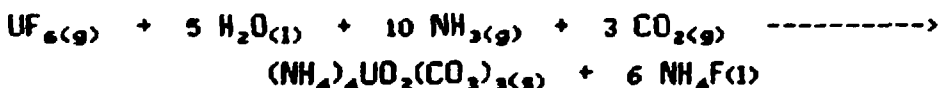


Normalmente o precipitado é separado por centrifugação, pois apresenta granulometria muito baixa. O DUA $((\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7)$ é reduzido a UO_2 através de reação com hidrogênio. As condições do forno, principalmente a temperatura, são importantes para o teor de fluoreto e área de superfície específica do pó produzido /8/.

2.2.2 Processo TCAU

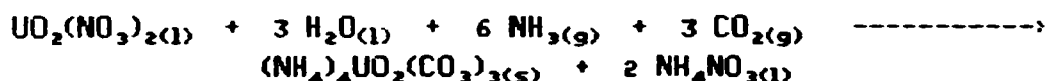
O TCAU $((\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ é um monocristal de cor amarela, obtido pela primeira vez por Berzelius em 1824 numa tentativa de preparar o carbonato de urânio /4/. O processo TCAU foi desenvolvido pela NUKEM na Alemanha com o objetivo de diminuir o número de etapas do processo DUA e obter um precipitado com baixo teor de flúor /8/.

Obtém-se o TCAU a partir do UF_6 segundo a reação /34/:



O TCAU também pode ser obtido

alternativamente a partir de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) segundo a reação:



A produção do TCAU a partir de UF_6 envolve basicamente etapas de evaporação do UF_6 , precipitação, filtração e lavagem do TCAU. O tamanho do cristal e o formato dos mesmos dependem basicamente da temperatura de precipitação, da velocidade de adição do UF_6 , assim como do tipo de agitação utilizada durante a precipitação /34/.

Na Figura 8 mostra-se um diagrama de blocos do processo de obtenção TCAU.

2.3 Vantagens do processo TCAU sobre o processo DUA

O processo TCAU apresenta importantes vantagens sobre o processo DUA, conforme descrito abaixo:

a) O precipitado do TCAU é mais cristalino e permite filtração e lavagem mais fácil, com boa remoção das impurezas solúveis. Possui cantos arredondados, arestas na proporção 1:1 ou 3:1 e baixa área de superfície específica. Portanto, menos fluor é adsorvido pelas partículas de TCAU /3/.

b) As partículas grandes do TCAU decompõe-se em pós com boa escoabilidade, alta densidade solta e são mais adequados à produção de pastilhas sem processos de granulação ou moagem do pó. O pó de UO_2 proveniente do DUA

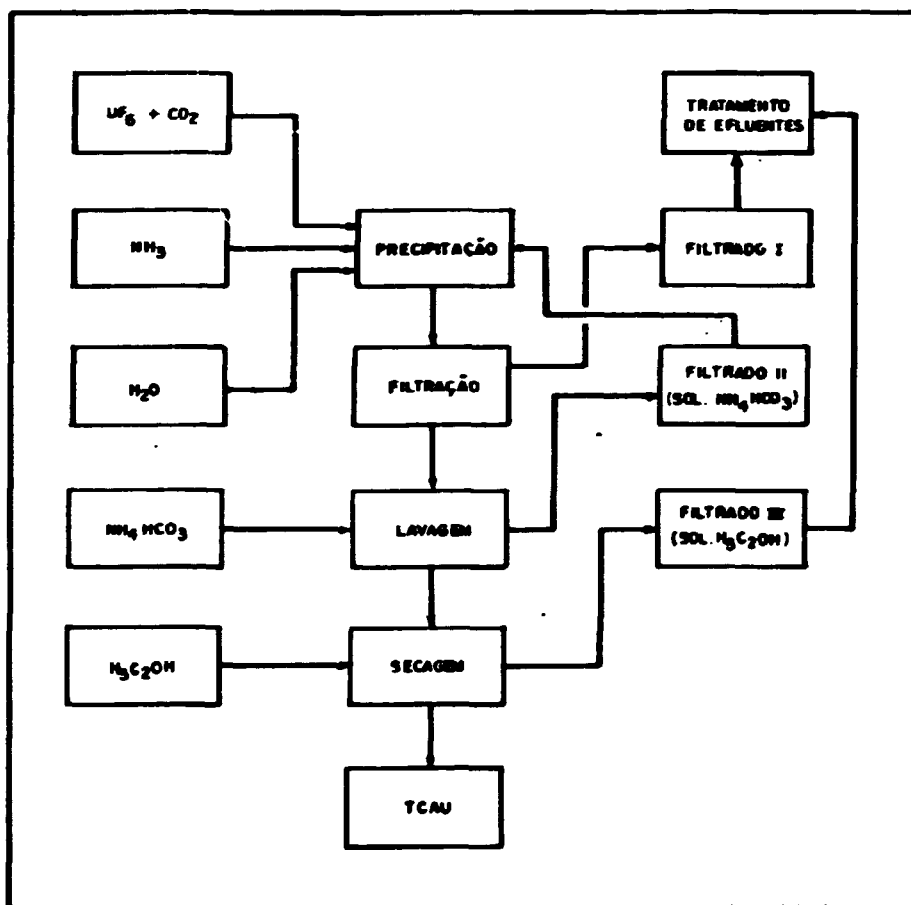


FIG. 8: DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO DE TCAU A PARTIR DO UF_6

possui baixa escoabilidade e precisa ser moído. A escoabilidade do pó de UO_2 é extremamente importante na etapa da compactação de pastilhas /3, 18/.

c) Somente o pó de UO_2 proveniente da conversão do TCAU permite uma compactação direta, não havendo a necessidade de processos de pré-compactação ou da adição de aglomerantes. O pó de UO_2 proveniente do DUA é bastante fino e faz-se necessário a adição de aglomerantes para se realizar o processo de compactação /3/.

d) Para a co-precipitação de plutônio e urânio, o processo TCAU permite maior homogeneidade e precipitação mais completa do que o processo DUA /18/.

e) Durante as etapas de decomposição e redução do TCAU a UO_2 uma grande quantidade de porosidade é gerada no pó de UO_2 pela formação de canais através dos quais os produtos gasosos da reação são libertados. O pó de UO_2 obtido desta forma permite uma pirohidrólise (processo que consiste na remoção do fluoreto contaminante) bastante efetiva. Conseqüentemente, o teor de fluoreto do pó de UO_2 derivado do processo TCAU é extremamente baixo. /3/.

f) No processo TCAU pode-se partir do NUH (nitrato de urânio hexahidratado) ao invés do UF_6 , sem qualquer alteração na linha de fabricação /3/.

g) Rejeitos reciclados na forma de U_3O_8 são usados no processo TCAU para controle da densidade da pastilha de UO_2 . A densidade da pastilha sinterizada decresce com o aumento da quantidade de U_3O_8 adicionada na pastilha verde. A situação é mais complicada no caso do DUA, embora também seja possível a adição de U_3O_8 para controle da densidade da pastilha /3/.

Além das propriedades citadas acima, as características físicas e químicas do DUA - principalmente a área de superfície específica - dependem fortemente das condições de precipitação, tornando-se muito difícil obter reprodutibilidade /39/. Podemos notar através da Figura 9, que alterações no pH causarão grandes variações na área de superfície específica e no tamanho do cristalito. Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se, respectivamente, as fotografias do pó de TCAU e do pó de DUA, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A Tabela II apresenta as propriedades do pó de UO_2 proveniente dos processos DUA, TCAU e IDR /19/.

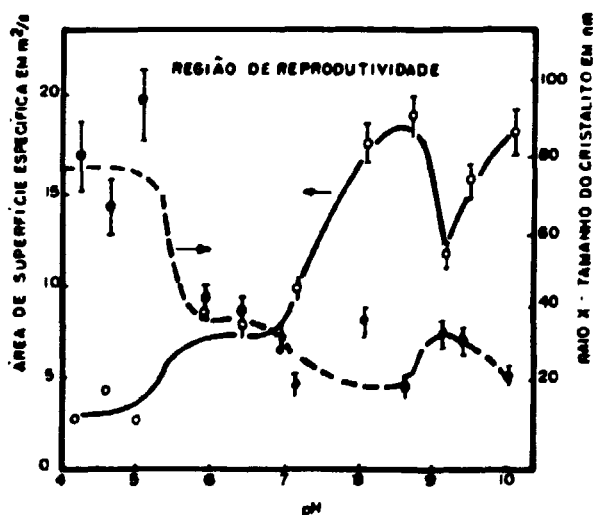


Figura 9: Efeito do pH de precipitação na área de superfície específica (○) e no tamanho de cristalito do pó de DUA (●)



Figura 10: Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de TCAU

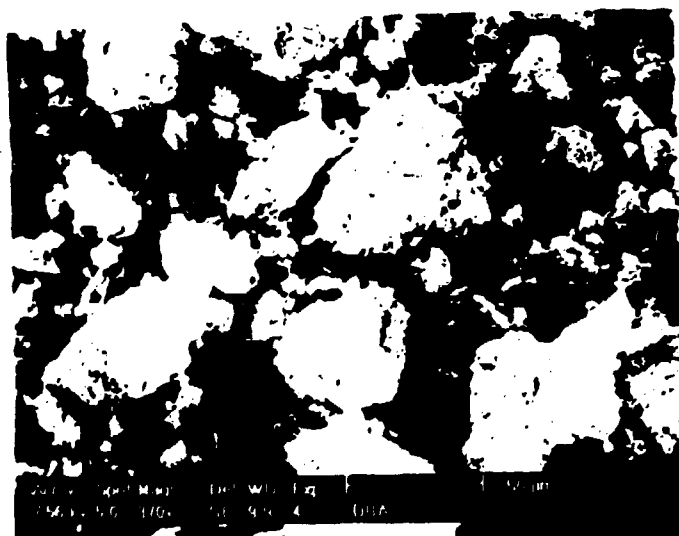


Figura 11: Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de DUA

TABELA II - CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE UO₂ PROVENIENTE DO PROCESSO DUA, TCAU E IDR

Parâmetro	Unidade	UO ₂ do DUA	UO ₂ do TCAU	UO ₂ do IDR
Área de superfície específica	m ² /g	2.5 - 6.0	3.6 - 6.0	2.1 - 3.0
Densidade solta	g/cm ³	1.5 - 2.0	2.0 - 2.3	0.7 - 1.0
Densidade batida	g/cm ³	2.4 - 2.8	2.6 - 3.0	1.5 - 1.9
Tamamano médio de partículas	µm	0.4 - 1	6	2.5
Escoabilidade	-	Não escoia	Escoa	Escoa
Relação O/U	-	2.03 - 2.17	2.06 - 2.16	2.05 - 2.12
Umidade	% (massa)	0.1 - 0.5	0.1 - 0.2	0.1 - 0.17
Tracos de impurezas (µg/g)				
F		30 - 50	30 - 70	> 100
C		40 - 200	120	40
Fe		70	10 - 20	10 - 30
Cr		40	3	20
Ni		30 - 40	10	6 - 10
Mn		5	1	2
U		10	10	1
B		0.2	0.1	0.05

Capítulo 3

Fluidização

3.1 Definições e características

A fluidização é uma técnica amplamente utilizada no mundo em laboratórios e plantas industriais, nos mais variados processos.

Uma das vantagens trazidas pelos sistemas de leito fluidizado na indústria é a homogeneidade de temperatura. Com um sistema de leito fluidizado é possível realizar uma grande variedade de tratamentos térmicos, bastando para isto mudar a composição da mistura de gases. Os sistemas de leito fluidizado são utilizados em diversos tipos de tratamentos térmicos, tais como: cementação, carbonitreção, têmpera neutra,

nitrocarbonetação ferrítica, austêmpera, azulamento e etc.

Um leito fluidizado pode ser descrito como um sistema contendo partículas sólidas que, quando atravessado por um gás, se comporta como um fluido /38/. O movimento das partículas é alternadamente ascendente e descendente. As fases sólida e gasosa estão misturadas e comportam-se, em conjunto, como um líquido em ebulição /29/ (fig. 12).

Em um caso ideal, quando um fluido passa verticalmente por um leito de partículas, a queda de pressão ao longo do leito Δp irá crescer proporcionalmente à velocidade superficial U do fluido, até atingir um valor U_{mf} , que é a velocidade mínima de fluidização, acima da qual a pressão permanecerá constante. O aumento da velocidade superficial além deste valor resultará numa expansão contínua do leito até um eventual arraste de partículas, se elas não estiverem fisicamente ligadas uma com as outras. A Figura 13 mostra o gráfico $\Delta p \times U$ para o caso de um leito onde existem regiões não fluidizadas.

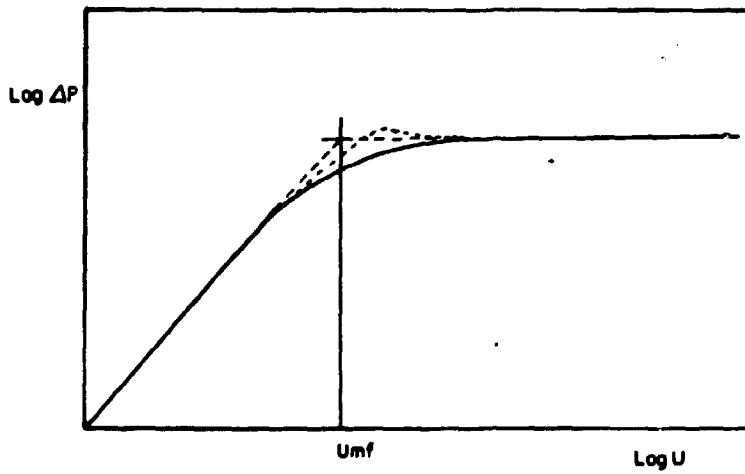


FIG. 13: GRÁFICO $\Delta P \times U$ PARA LEITOS ONDE EXISTEM REGIÕES NÃO FLUIDIZADAS.

3.2 Propriedades dos leitos fluidizados e cálculos relativos à Fluidização

Apresenta-se a seguir os principais parâmetros relativos aos leitos fluidizados que podem ser calculados experimentalmente /10, 17/.

3.2.1 Porosidade

Consiste na relação entre o volume ocupado por vazios (V_p) e o volume total do leito (V_t).

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_t}$$

Quando a fluidização tem início, o valor da porosidade do leito recém formado é denominada *porosidade mínima*. À medida que o leito expande, a porosidade aumenta. Quando o arraste das partículas sólidas for total (fluidização contínua), a porosidade torna-se igual a um.

3.2.2 Velocidade de fluidização

A velocidade superficial U do fluido no leito é calculada dividindo-se a vazão do fluido, q , pela área do leito, S :

$$U = \frac{q}{S}$$

Este parâmetro é muito importante no estudo de leitos fluidizados, uma vez que é uma medida da vazão de fluido por unidade de área do leito utilizado.

A velocidade no início da fluidização é denominada *velocidade crítica de fluidização*. Esta não deve ser confundida com a velocidade necessária para causar a primeira expansão do leito estático. Quando a porosidade se torna igual a 1, começa a fluidização contínua. A velocidade do fluido nessa situação é a denominada *velocidade de transporte*.

3.2.3 Densidade do leito fluidizado

A densidade do leito fluidizado é a relação entre a massa total (sólido + fluido) e o volume total do leito. É um parâmetro que nos informa de que maneira o pó, que está sendo fluidizado, se distribui ao longo do leito.

3.2.4 Altura do leito

Considera-se como altura do leito a distância (vertical) entre a placa distribuidora de gás e a

superfície superior do leito. É denominada também de *profundidade*. Através deste parâmetro calcula-se a densidade do leito e, portanto, nos informa também sobre a distribuição das partículas ao longo do mesmo.

3.3 Tipos de leito fluidizado /38/

Em função de suas características, o leito fluidizado pode ser classificado como *particulado* ou *agregativo*.

Um leito é dito particulado se a concentração volumétrica de partículas sólidas, ou seja, o número de partículas por unidade de volume, é uniforme ao longo do leito e não varia com o tempo (fig. 14).

O sistema é dito agregativo se a uma taxa constante do meio fluidizante, a concentração volumétrica de partículas sólidas não for uniforme e num dado ponto a concentração variar com o tempo.

Diversos tipos de leito fluidizado agregativo são conhecidos, tais como: leito de ebulição, leito de borbulhamento, leito de camadas, leito de fase diluída, leito de classificação, leito de canais e leito de jorro (fig. 15).

O *leito de ebulição* é um leito fluidizado no qual há formação de bolhas de gás fluidizante com tamanho aproximadamente igual ao das partículas sólidas e tamanho muito pequeno em relação às dimensões do vaso que contém o leito.

Para um leito fluidizado no qual as bolhas são muito maiores que as partículas suspensas, mas ainda pequenas em relação às dimensões do vaso, utilizaremos o termo *leito borbulhante*.

Em leitos estreitos, as bolhas podem ocupar toda a área do vaso e dividir o leito em várias camadas, que são deslocadas para a região superior do mesmo. Este leito é conhecido como *leito de camadas*.

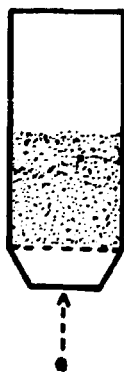


FIG.14 : LEITO PARTICULADO

Se o meio fluidizante forma canais verticais, através dos quais o fluido passa, forma-se um leito chamado *leito de canais*.

Quando o gás fluidizante entra no leito através de uma abertura de área muito menor que a do

leito, temos um tipo complexo de leito chamado de *leito de ferro*.

Na Figura 15 apresentam-se os diversos tipos de leitos discutidos acima.

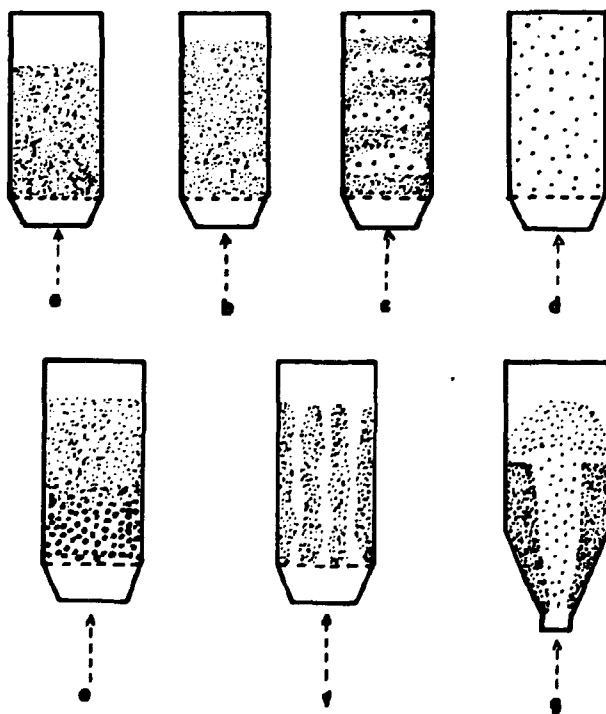


Figura 15:

Tipos de leito agregativo:
b) leito de borbulhamento
d) leito de fase diluidor
f) leito de canais

a) leito de ebulição
c) leito de camadas
e) leito de classificação
g) leito de jorro

3.4 Classificação dos pós quanto à fluidização

Geldart classifica os pós em quatro grupos quanto à fluidização /13, 14/. São eles:

- Grupo A: Materiais cujas partículas sejam pequenas ($< 40 \mu\text{m}$) que tenham densidade menor que $1,4 \text{ g/cm}^3$ e apresentem considerável expansão do leito. Quando o gás fluidizante é cortado, o leito colapsa vagarosamente.

- Grupo B: Engloba materiais com tamanho de partícula na faixa $40 \mu\text{m} < d < 500 \mu\text{m}$ e densidades na faixa $1,4 \text{ g/cm}^3 < \rho < 4 \text{ g/cm}^3$. A expansão do leito é pequena e o leito colapsa muito rapidamente quando o suprimento de gás fluidizante é cortado.

- Grupo C: Inclui pós com tamanho de partícula da ordem de $30 \mu\text{m}$, muito umidos ou pegajosos. A fluidização destes materiais é extremamente difícil.

- Grupo D: Engloba pós com tamanho de partícula maior que $600 \mu\text{m}$.

Capítulo 4

Experimentos de Fluidização a Frio

Os experimentos de fluidização a frio foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento de duas placas distribuidoras feitas com pó de aço inoxidável 316L sinterizado - uma plana e outra cônica - importadas da República Federal da Alemanha (Figuras 16 e 17).

Para estes experimentos construiu-se uma coluna em acrílico (Figura 18) com 140 mm de diâmetro interno por 1460 mm de altura. Na entrada do sistema temos um rotâmetro, para medida do fluxo de gás, e um manômetro para medida da pressão na linha. Na parte inferior é alojada a placa distribuidora, junto a qual está um manômetro que mede a pressão abaixo da placa distribuidora. Na extremidade superior da

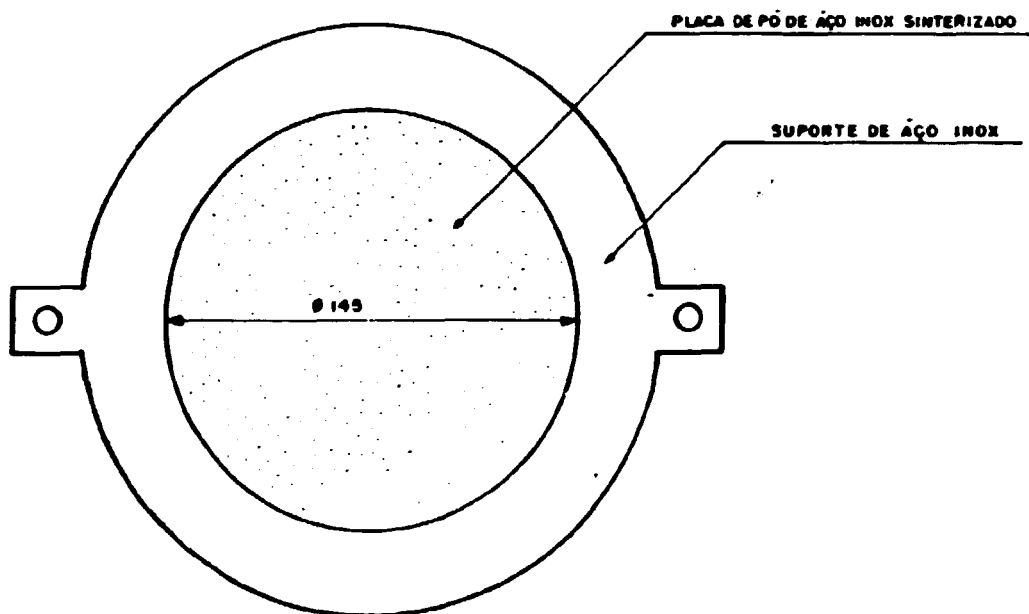


Figura 16: Placa plana de pó de aço inoxidável sinterizado

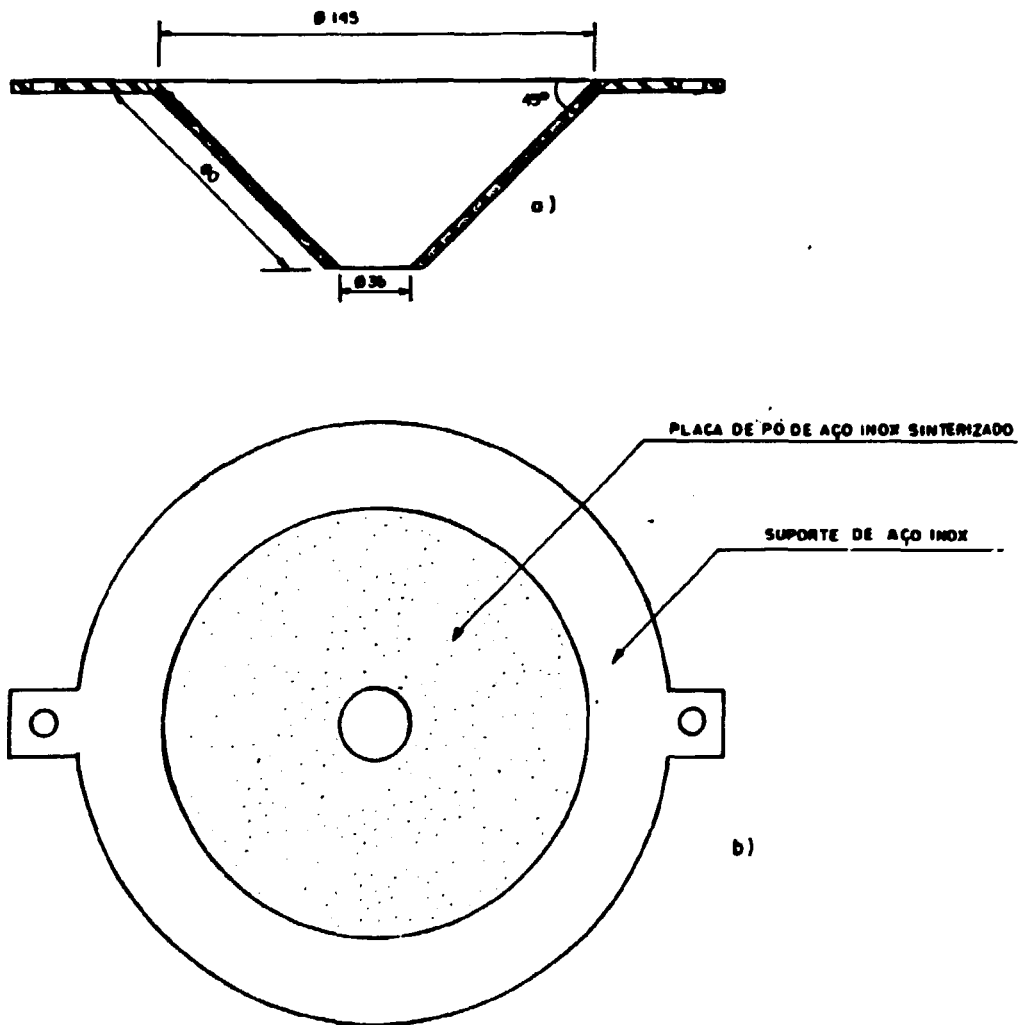


Figura 17: Placa cônica de pó de aço inoxidável sinterizado
a) vista de perfil
b) vista de cima

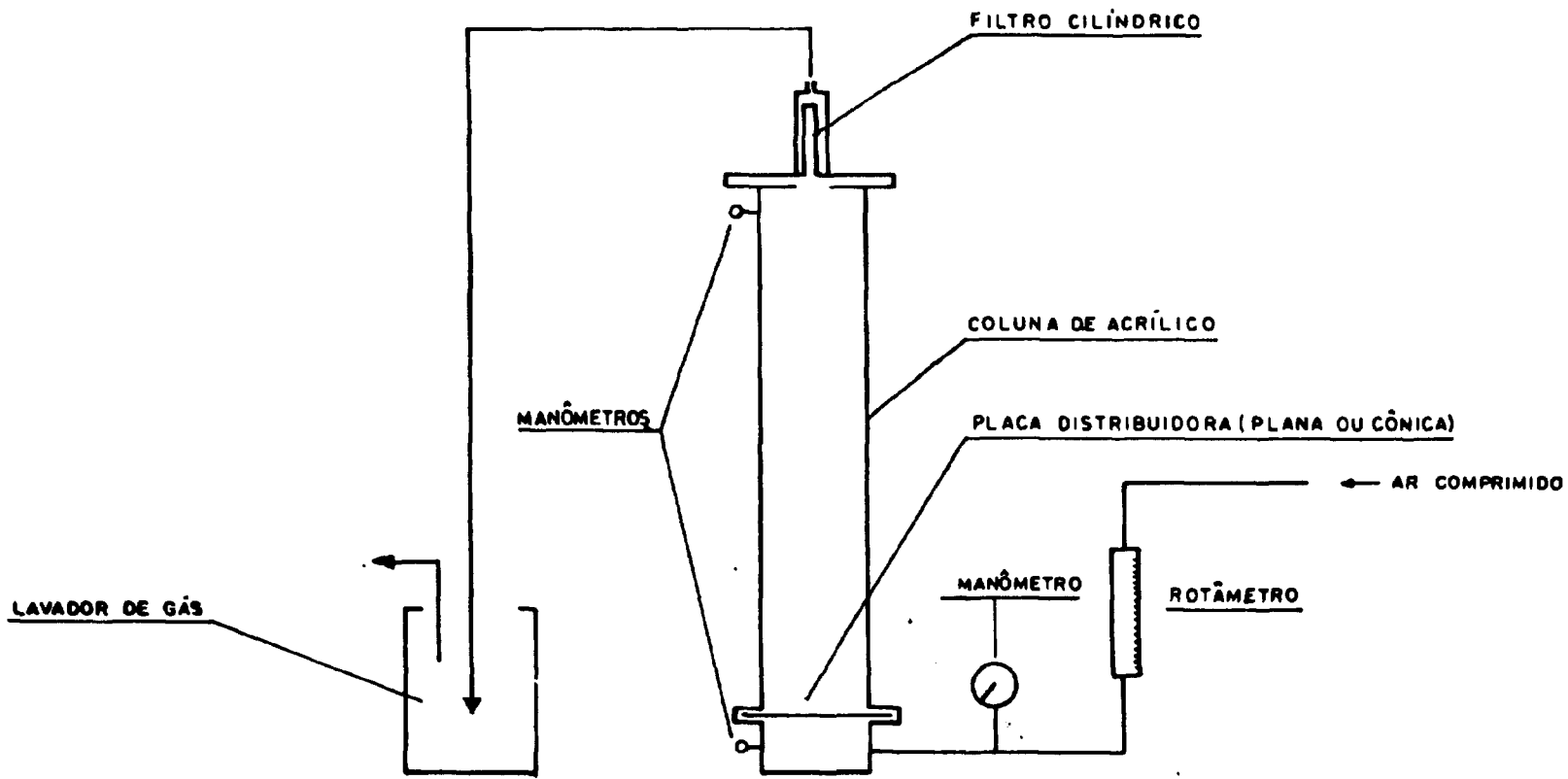


FIGURA 10 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA PARA TESTES FLUIDIZAÇÃO A FRIO DO UO_2

coluna existe um filtro cilíndrico, também de pó de aço inox sinterizado, usado para reter as partículas arrastadas pelo fluxo de gás. Um outro manômetro está posicionado no alto da coluna, para detectar o aumento da pressão interna devido à uma eventual obstrução do filtro. Foi utilizado como gás fluidizante o ar comprimido e o UO_2 como material a ser utilizado.

O pó de UO_2 utilizado nos experimentos apresenta as seguintes características físicas (Tabela III). Os dados obtidos referem-se a esta granulometria. Na Figura 19 apresenta-se a fotografia do pó de UO_2 obtida através de microscopia de varredura, e na Figura 20 a curva de distribuição granulométrica do mesmo pó, obtida através da análise no sedígrafo.

TABELA III
PROPRIEDADES FÍSICAS DO PÓ DE UO_2
UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS

Tamanho médio de partícula (μm)	8
Densidade solta (g/cm^3)	$1,8 \pm 0,1$

As massas de UO_2 foram calculadas de modo a se obterem determinadas relações entre o volume do leito estático (o volume ocupado pelo pó quando o leito está em repouso) e o volume total da coluna de acrílico (*relação v_l/v_t*). Uma relação v_l/v_t de, por exemplo, $1/20$ indica que o volume ocupado pela massa de pó a ser fluidizada é 20 vezes menor que o volume da coluna de leito fluidizado. Esta relação de volume é um parâmetro importante para a caracterização do

leito fluidizado e especialmente importante quando se vai projetar uma coluna de leito fluidizado com propriedades similares a um leito com a relação v_l/v_t conhecida. As massas de UO_2 de cada experimento e as respectivas relações de volumes são apresentadas na Tabela IV.

4.1 Resultados experimentais da fluidização a frio

Foram realizados 5 experimentos com cada placa, variando-se a massa de UO_2 de 2000 a 6500 gramas. Em cada experimento, estudou-se a variação da altura média do leito (considerada como a altura em torno da qual a camada superior de pó oscila) em função da vazão de ar comprimido (fig. 21 e 22). Para isto, variou-se a vazão de ar de 50 a 300 L/min.



Figura 19: Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de UO_2 utilizado nos experimentos de fluidização a frio

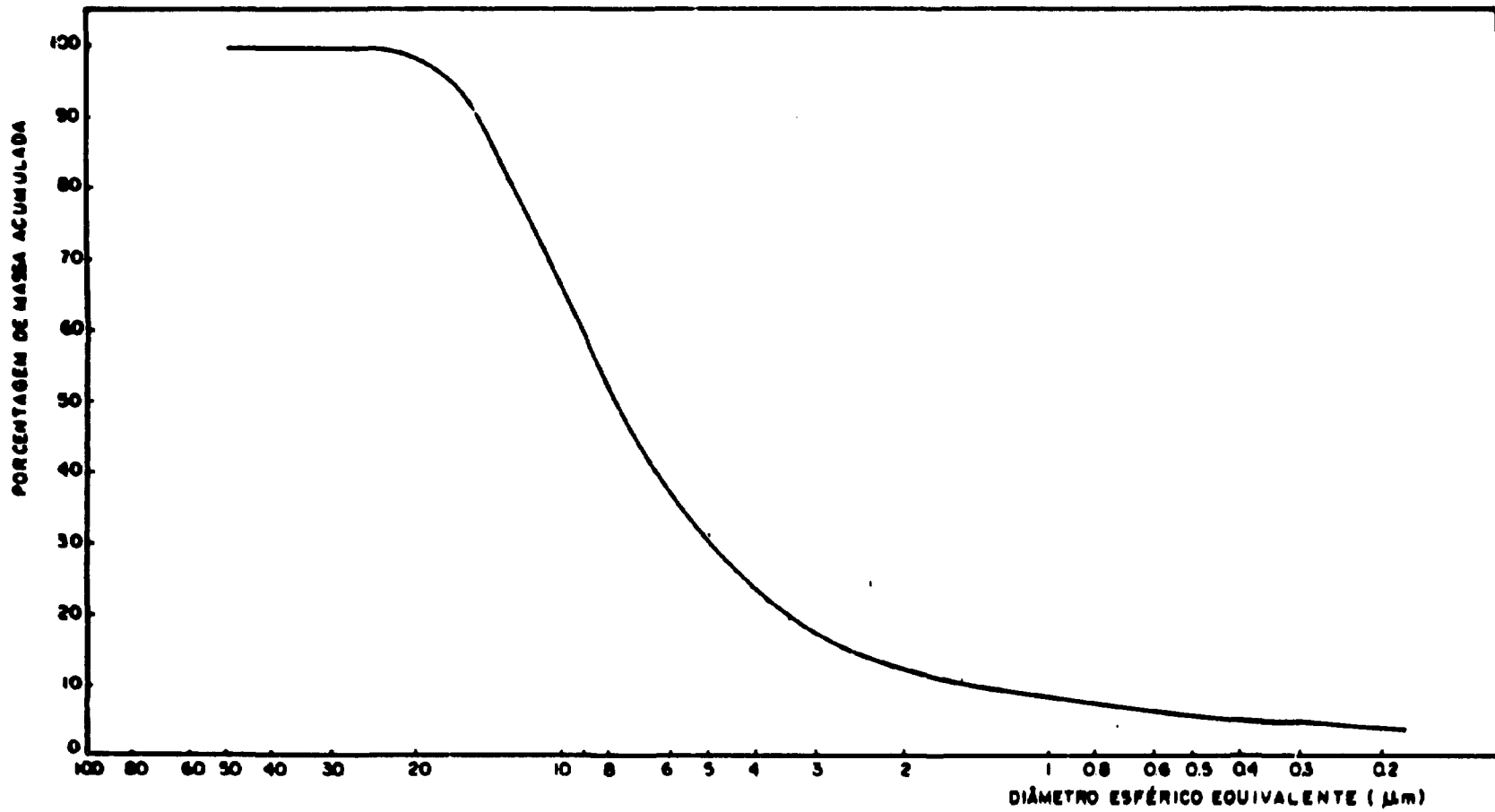


FIG. 20 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE UO_2

TABELA IV
MASSA DE UO₂ UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS
E AS RESPECTIVAS RELAÇÕES DE VOLUME

MASSA DE UO ₂ (g)	Relação v _l /v _t
2000	1/20
3000	1/13
4000	1/10
5000	1/8
6500	1/6

Na análise dos resultados foram considerados dois outros parâmetros calculados a partir dos dados experimentais:

expansão do leito: é a diferença entre a altura média do leito fluidizado e a altura do leito em repouso (Figuras 21 e 22).

densidade do leito: é o quociente da massa de pó que está sendo fluidizado pelo volume do leito expandido, calculado através da altura média.

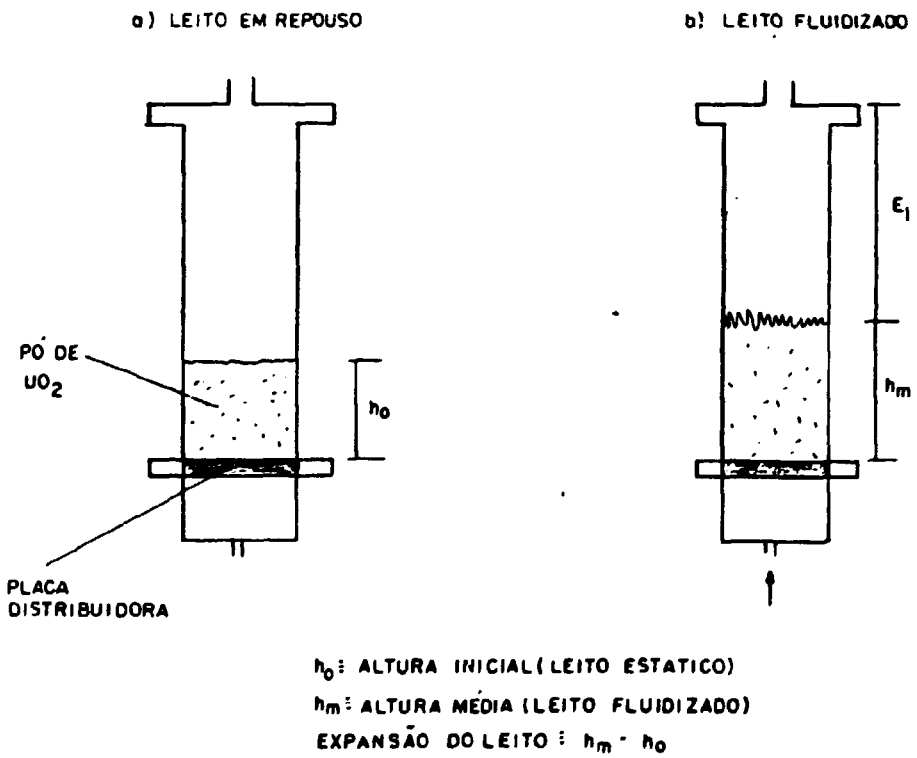
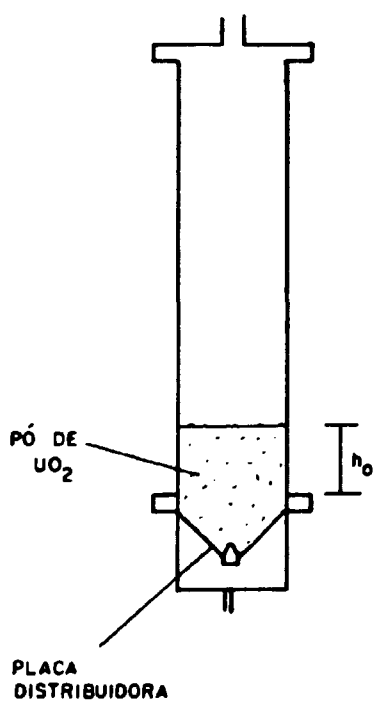
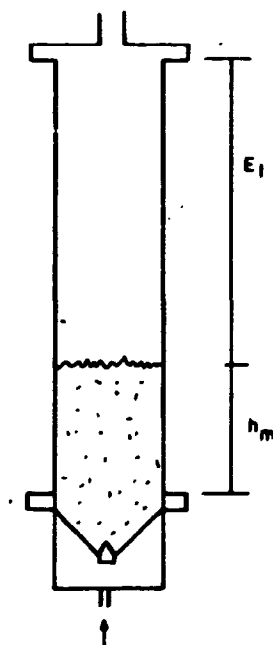


FIG. 21 : PARÂMETROS DO LEITO PLACA PLANA

a) LEITO EM REPOUSO



b) LEITO FLUIDIZADO



h_0 : ALTURA INICIAL (LEITO ESTÁTICO)
 h_m : ALTURA MÉDIA (LEITO FLUIDIZADO)
EXPANSÃO DO LEITO : $h_m - h_0$
 E_1 : ESPAÇO LIVRE

FIG. 22 : PARÂMETROS DO LEITO - PLACA CÔNICA.

Além destes, foram também calculados os seguintes:

Espaço livre: É o comprimento do leito não ocupado pelo material que está sendo fluidizado (Figuras 21 e 22).

Relação massa-vazão: É o quociente da massa de material que está sendo fluidizado pela vazão de gás fluidizante (*relação m/q*).

A altura inicial é a altura da massa de pó medida a partir da flange inferior da coluna. Quando da utilização da placa cônica, temos valores de altura inicial menores que os obtidos com a placa plana, devido ao volume da cavidade da placa (Figura 22). Uma massa de 2000 g de UO_2 fica perfeitamente alojada no interior da placa cônica, resultando altura inicial zero. Isto não interfere nos resultados uma vez que o parâmetro analisado é a *expansão do leito*, uma medida de quanto, efetivamente, o leito se deslocou.

Nas Tabelas V a XIV apresentam-se os resultados obtidos nos experimentos.

A) Placa cônica

TABELA V
DADOS OBTIDOS COM A PLACA CÔNICA

Massa: 2000 g Relação v_1/v_t : 1/20 Altura inicial: 0 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
050	080	080	40,0	1,18
100	090	090	20,0	1,09
150	100	100	13,3	1,00
200	150	150	10,0	0,72
250	180	180	8,00	0,62
300	190	190	6,67	0,59

TABELA VI
DADOS OBTIDOS COM A PLACA CÔNICA

Massa: 3000 g Relação v_1/v_t : 1/13 Altura inicial: 50 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
050	160	110	60,0	1,03
100	170	120	30,0	0,98
150	200	150	20,0	0,85
200	220	170	15,0	0,78
250	260	210	12,0	0,67
300	260	210	10,0	0,67

TABELA VII**DADOS OBTIDOS COM A PLACA CÔNICA**Massa: 4000 g Relação v_l/v_t : 1/10 Altura inicial: 78 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
050	170	092	80,0	1,30
100	250	172	40,0	0,93
150	270	192	26,7	0,87
200	300	222	20,0	0,79
250	310	232	16,0	0,76
300	320	242	13,3	0,74

TABELA VIII**DADOS OBTIDOS COM A PLACA CÔNICA**Massa: 5000 g Relação v_l/v_t : 1/8 Altura inicial: 120 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	240	120	100,0	1,20
100	270	150	50,0	1,08
150	310	190	33,3	0,96
200	330	210	25,0	0,90
250	360	240	20,0	0,83
300	360	240	16,7	0,83

TABELA IX**DADOS OBTIDOS COM A PLACA CÔNICA**Massa: 6500 g Relação v_l/v_t : 1/6 Altura inicial: 165 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
050	310	145	130,0	1,24
100	340	175	65,0	1,14
150	360	195	43,3	1,08
200	400	235	32,5	0,98
250	430	265	26,0	0,92
300	440	275	21,7	0,90

B) Placa plana

TABELA X**DADOS OBTIDOS COM A PLACA PLANA**Massa: 2000 g Relação v_l/v_t : 1/20 Altura inicial: 60 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	100	40	40,0	1,30
100	120	60	20,0	1,08
150	140	80	13,3	0,93
200	150	90	10,0	0,87
250	160	100	8,0	0,81
300	160	100	6,7	0,81

TABELA XI**DADOS OBTIDOS COM A PLACA PLANA**Massa: 3000 g Relação v_1/v_t : 1/13 Altura inicial: 73 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	160	87	60,0	1,22
100	170	97	30,0	1,15
150	180	107	20,0	1,08
200	200	127	15,0	0,97
250	220	147	12,0	0,86
300	230	157	10,0	0,85

TABELA XII**DADOS OBTIDOS COM A PLACA PLANA**Massa: 4000 Relação v_1/v_t : 1/10 Altura inicial: 125 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	220	95	80,0	1,18
100	240	115	40,0	1,08
150	250	125	26,7	1,04
200	270	145	20,0	0,96
250	280	155	16,0	0,93
300	280	155	13,3	0,93

TABELA XIII**DADOS OBTIDOS COM A PLACA PLANA**Massa: 5000 g Relação v_i/v_t : 1/8 Altura inicial: 144 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	270	126	100,0	1,20
100	300	156	50,0	1,08
150	330	186	33,3	0,98
200	350	206	25,0	0,93
250	360	216	20,0	0,90
300	360	216	16,7	0,90

TABELA XIV**DADOS OBTIDOS COM A PLACA PLANA**Massa: 6500 g Relação v_i/v_t : 1/6 Altura inicial: 185 mm

Vazão (L/min.)	Alt. média (mm)	Expansão (mm)	Rel. m/q	Densidade (g/cm ³)
50	345	160	130,0	1,22
100	380	195	65,0	1,11
150	430	245	43,3	0,98
200	450	265	32,5	0,94
250	460	275	26,0	0,92
300	460	275	21,7	0,92

As Figuras 23 e 24 apresentam os gráficos da *expansão do leito* versus *vazão de gás fluidizante* para as placas cônica e plana respectivamente.

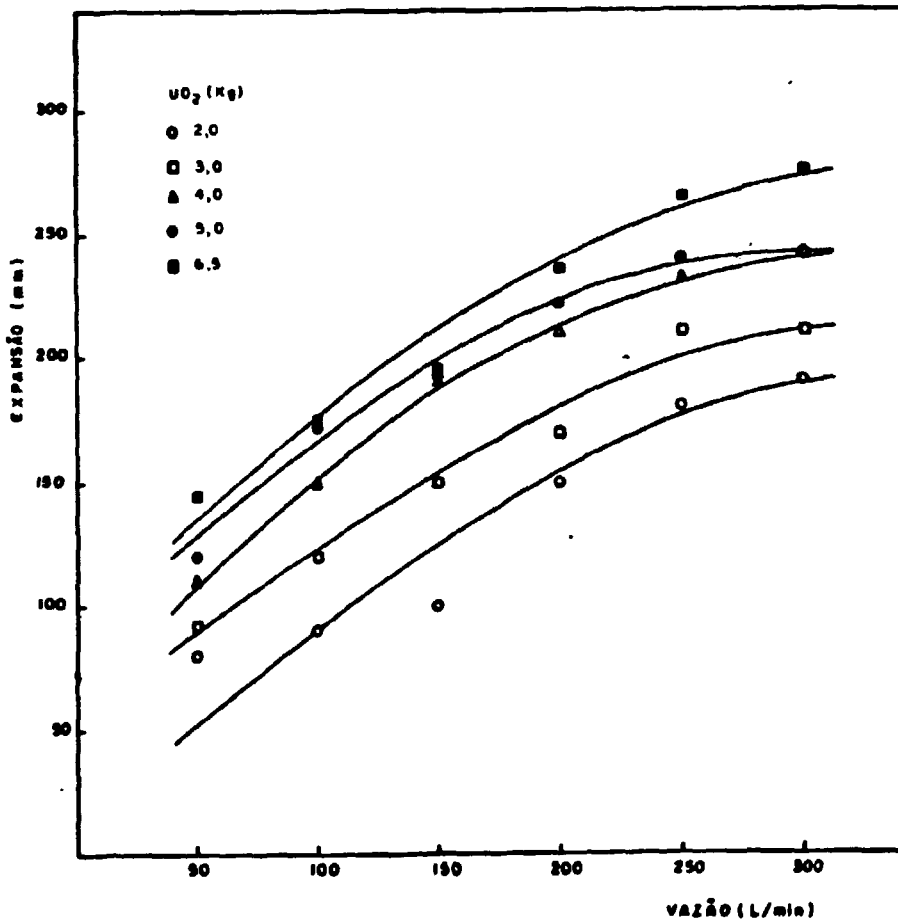


Figura 23: Gráfico da expansão do leito versus vazão de gás para a placa cônica

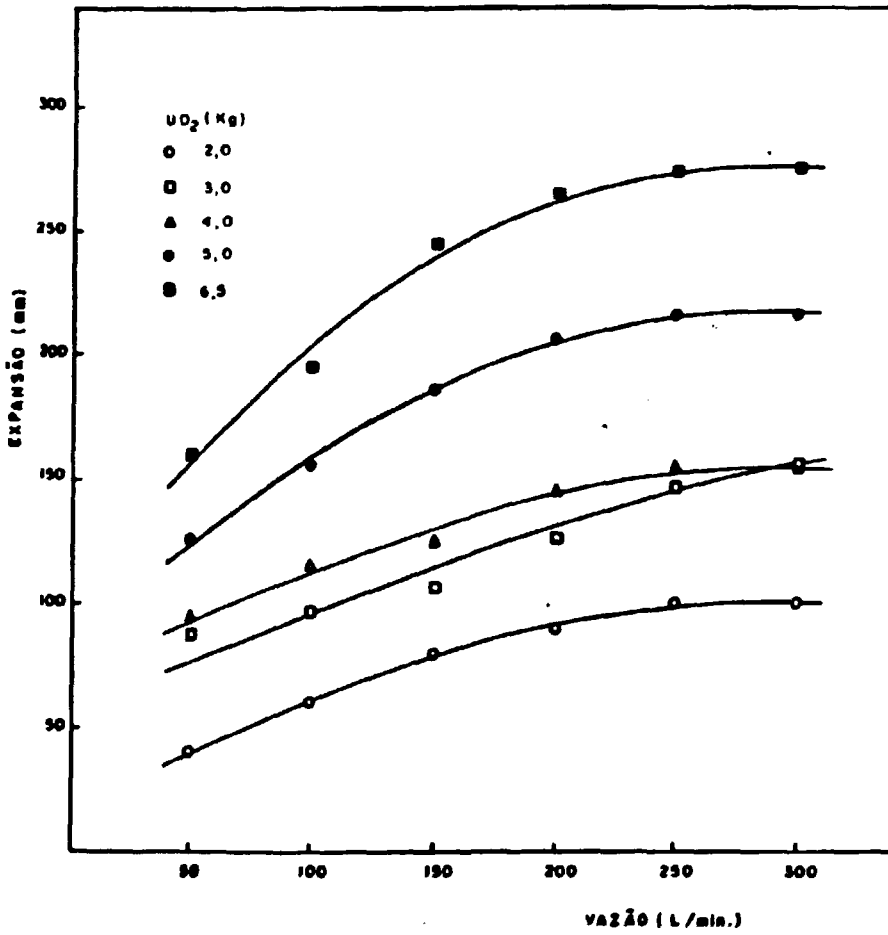


Figura 24: Gráfico da expansão do leito versus vazão de gás para a placa plana

4.2 Considerações sobre os resultados experimentais

As considerações a seguir são válidas para o leito estudado, de 140 mm de diâmetro.

Comparando-se as Figuras 23 e 24 constatamos importantes características de fluidização das placas. O fato mais evidente é a menor separação entre as curvas da Figura 23 e uma maior eficiência da placa cônica na fluidização do pó de UO_2 . É importante notar que, no caso da placa cônica, para todas as massas de UO_2 tivemos uma considerável expansão do leito (em média 122 mm), enquanto que para a placa plana ocorre uma expansão do leito desta ordem apenas para uma massa de 6500 gramas de UO_2 . Considere, para esta análise, o valor da expansão do leito para as vazões de 50 e 300 L/min (Tabelas XV e XVI).

**TABELA XV
EXPANSÃO TOTAL DO LEITO
PLACA CÔNICA**

massa de UO_2 (g)	Expansão a 50 L/min. (mm)	Expansão a 300 L/min. (mm)	Expansão total do leito (mm)
2000	80	190	110
3000	110	210	100
4000	92	242	150
5000	120	240	120
6500	145	275	130

TABELA XVI
EXPANSÃO TOTAL DO LEITO
PLACA PLANA

massa de UO_2 (g)	Expansão a 50 L/min. (mm)	Expansão a 300 L/min. (mm)	Expansão total do leito (mm)
2000	40	100	60
3000	87	157	70
4000	95	155	60
5000	126	216	90
6500	160	275	115

Nota-se através da análise das Figuras 23 e 24 que a expansão do leito tendem a um valor constante, quando se utiliza a placa plana para fluidização. Um aumento da vazão de gás acima de 250 L/min não provoca uma expansão maior do leito. A única exceção parece ocorrer para uma massa de UO_2 de 3000 g (Figura 24). O mesmo deve ocorrer para a placa cônica numa vazão de gás fluidizante fora da faixa estudada. Este maior rendimento da placa cônica talvez se deva ao fato do formato desta placa proporcionar uma fluidização mais desordenada do pó de UO_2 , conforme foi constatado visualmente nos experimentos, permitindo ao leito expansões maiores.

Constatou-se também que a massa mínima de UO_2 para se obter uma boa fluidização é de 2000 gramas. Com massas inferiores a este valor, não ocorre uma fluidização adequada devido à formação de caminhos preferenciais.

A placa cônica oferece duas vantagens em relação à plana: além de facilitar a operação de descarga do material, possui uma maior área para distribuição do gás fluidizante. Por esta razão, optou-se pela utilização desta placa nos experimentos de redução que foram realizados para estudo dos parâmetros de processo.

Capítulo 5

A Redução do TCAU a UO_2

Conforme vimos no capítulo 1, após a obtenção do TCAU, este pode ser reduzido a UO_2 em leito estático ou em leito fluidizado.

5.1 A Redução do TCAU a UO_2 em leito estático

O equipamento disponível no IPEN para a redução do TCAU a UO_2 em leito estático é um forno semi-contínuo (Figura 25) com mufla tipo túnel, no qual são introduzidas, periodicamente, bandejas de aço inoxidável 304

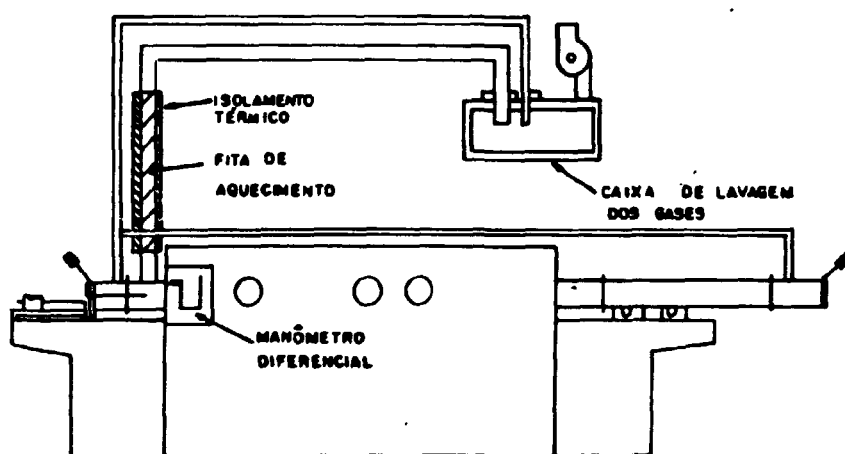


FIG. 25 FORNO DE REDUÇÃO DE TCAU A UO_2 EM LEITO ESTÁTICO

contendo o pó de TCAU.

Utiliza-se uma atmosfera de hidrogênio (H_2) e vapor d'água superaquecido, controlando-se a vazão de cada um desses gases. A redução é obtida a uma temperatura de 500-550 °C. O agente redutor é o hidrogênio. As reações químicas envolvidas são as seguintes:



A passagem de vapor d'água durante todo o processo é realizada com o objetivo de remover o fluoreto contaminante. Esta operação é denominada de pirohidrólise. Uma vez que o pó de TCAU está em repouso nos botes - e por esta razão este processo de redução é denominado de *redução em leito estático* - o contato do pó de TCAU com o agente redutor (H_2) ocorre de maneira desigual. A camada de pó na superfície dos botes sofre maior ação do agente redutor (H_2).

O deslocamento dos botes no forno é realizado através da introdução de um novo bote, que empurra os demais. Normalmente, utilizam-se 18 botes, introduzindo-se um bote a cada 30 minutos. Consequentemente, um determinado bote gasta 9 horas para percorrer todo o forno.

Concluída a fase de redução, procede-se a passivação do pó, que tem como objetivo provocar um aumento na relação oxigênio/urânio (O/U) do pó de UO_2 , conferindo-lhe maior estabilidade. A passivação é realizada com passagem de ar comprimido por cerca de 3 horas. Em seguida o pó de UO_2 é levado ao homogeneizador, que mistura o pó

proveniente de todos os botes.

O forno de redução do TCAU a UO_2 em leito estático tem uma capacidade de produção de 35 kg de UO_2 por batelada.

5.2 O Protótipo de Redução de TCAU a UO_2 em Leito Fluidizado

O desenvolvimento do protótipo de redução de TCAU a UO_2 /16/ foi iniciado com a realização de testes de fluidização à frio em uma coluna de acrílico. Em seguida, foi construído um protótipo com capacidade máxima de redução de 500 g de TCAU (fig. 26). A realização de experiências neste protótipo permitiu o projeto e construção de um segundo protótipo com capacidade de redução de 4000 g de TCAU. Este protótipo possui um sistema para pirohidrólise do pó de UO_2 , que o anterior não possuía, formado por uma caldeira com capacidade de geração de vapor de 3 kg/h e por um forno para superaquecimento do vapor a 500 °C.

Após pequenas modificações, chegou-se ao protótipo utilizado no desenvolvimento deste trabalho, apresentado na Figura 27. Nas Figuras 28 a 33 apresentam-se, em detalhe, diversas partes do protótipo.

Em A temos o reator de redução (fig. 29), constituído por um tubo em aço inoxidável, envolvido por dois fornos com capacidade para atingir uma temperatura de 1000 °C. O reator tem no seu interior um poço para termopar, de modo a

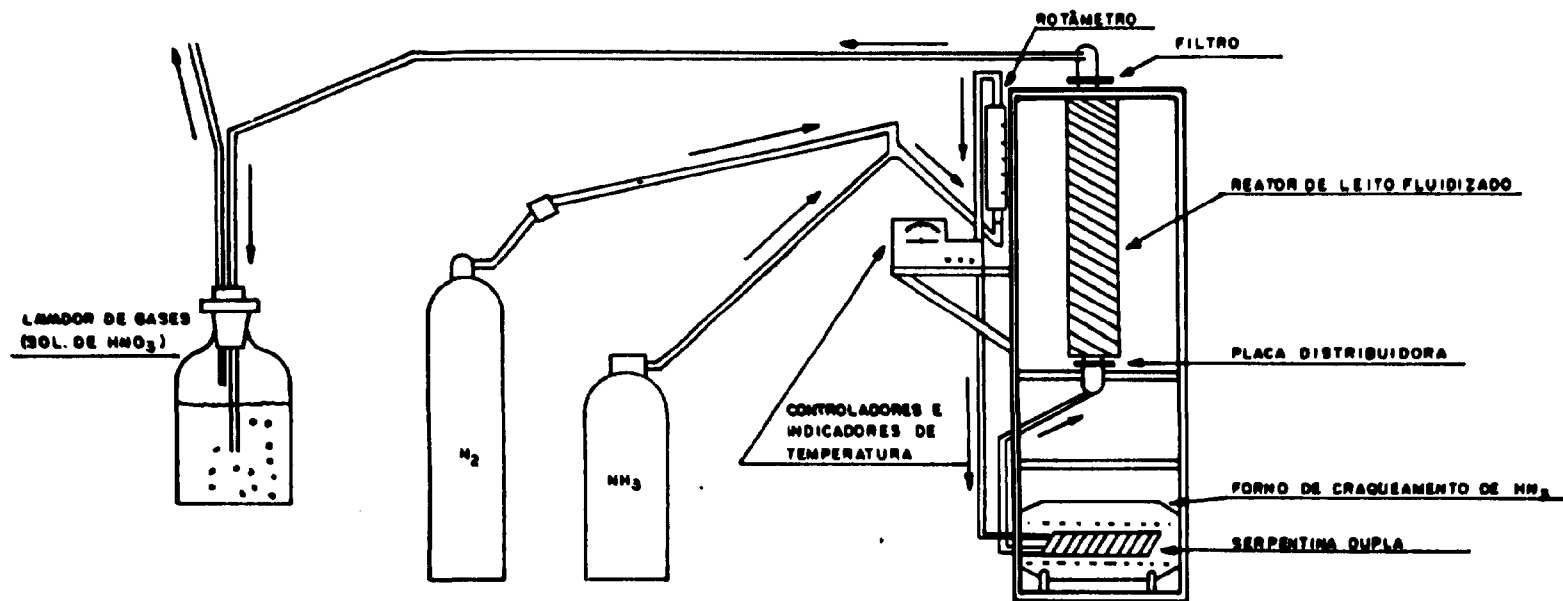


FIG.26 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO 1º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO_2

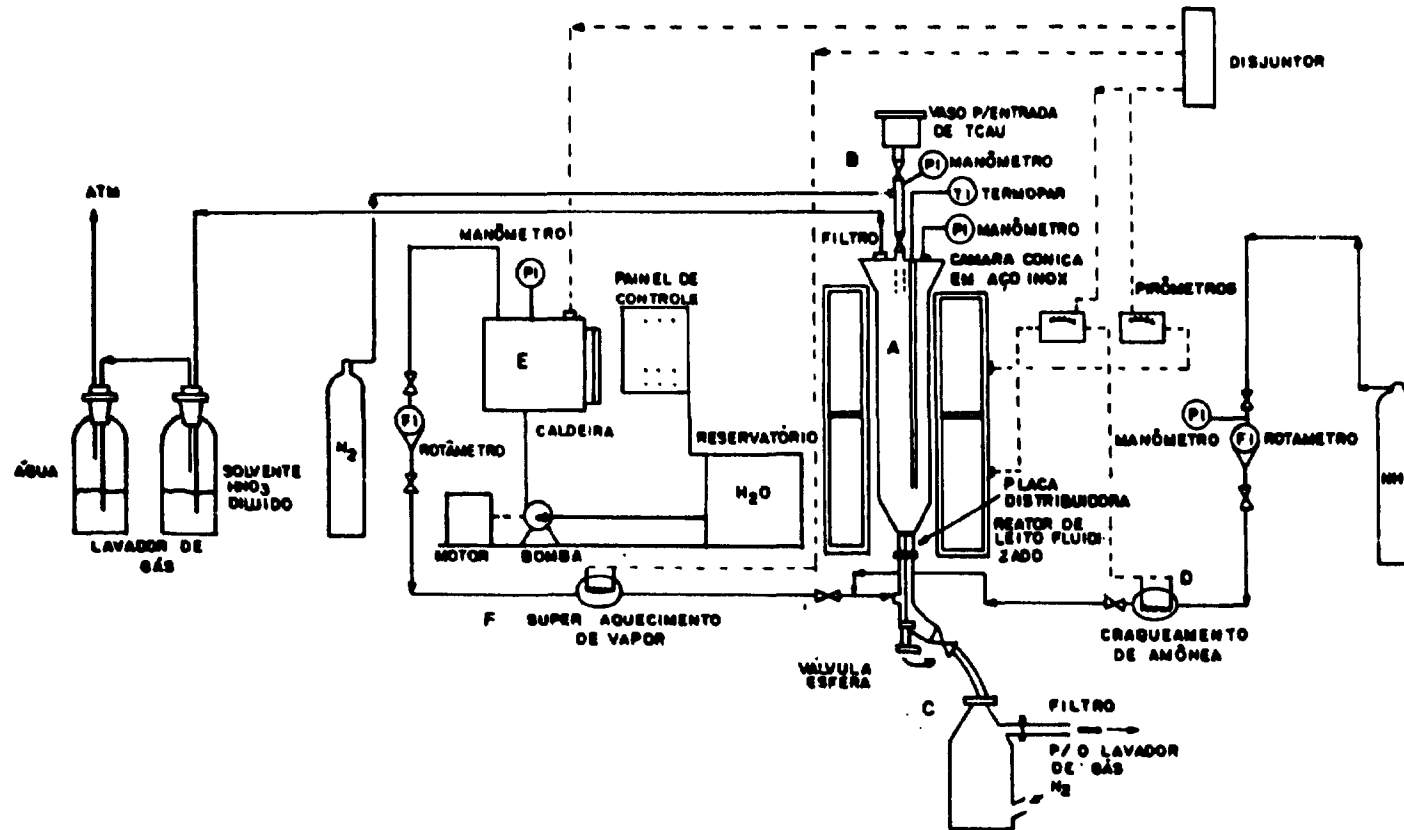


FIG. 27- DESENHO ESQUEMÁTICO DO 2º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO₂

se obter medidas da temperatura interna do mesmo. Na parte inferior está colocada a placa distribuidora, que promove um fluxo aleatório de gás para fluidização. Na parte superior do reator existe uma câmara cônica (fig. 30) que tem como objetivo diminuir a velocidade das partículas em fluidização e aumentar a área para colocação de instrumentos e elementos filtrantes para retenção de partículas finas de UO_2 .

O sistema de alimentação de TCAU (B) é constituído por um vaso em acrílico, para introdução do TCAU, e por uma câmara dosadora, também em acrílico, limitada por duas válvulas tipo esfera (fig. 30).

Em C temos o sistema de descarga de material (fig. 31), constituído por um vaso pulmão para contenção do UO_2 e de um dispositivo cujo acionamento permite a descarga do material.

O agente redutor (H_2) é obtido através do craqueamento da amônia (D). A mistura N_2/H_2 resultante é utilizada como gás fluidizante (fig. 32).

O equipamento para pirohidrólise (fig. 33) é constituído por uma caldeira (E) e um forno para superaquecimento do vapor (F).

Os gases que saem do reator são conduzidos a um lavador de gás e depois liberados na atmosfera.

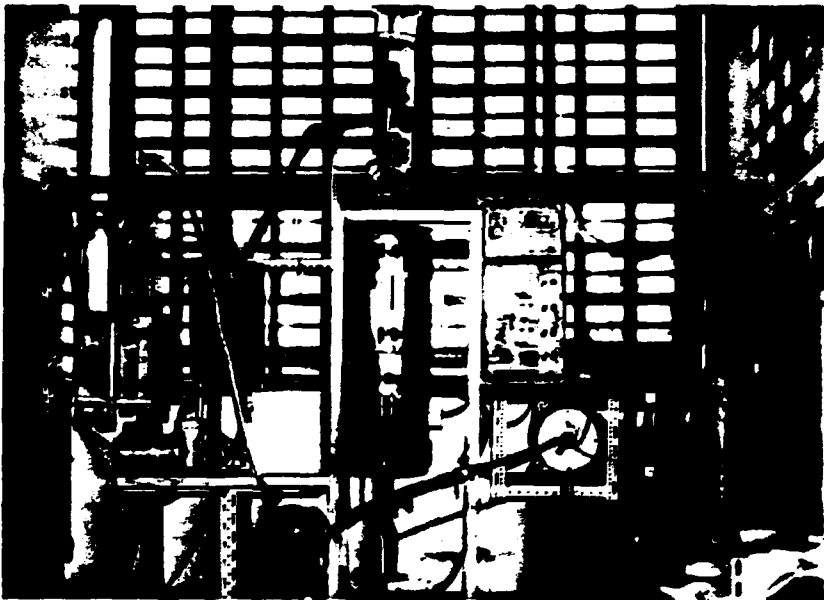


Figura 28: Vista geral do protótipo de redução de TCAU a UO_2 em leito fluidizado

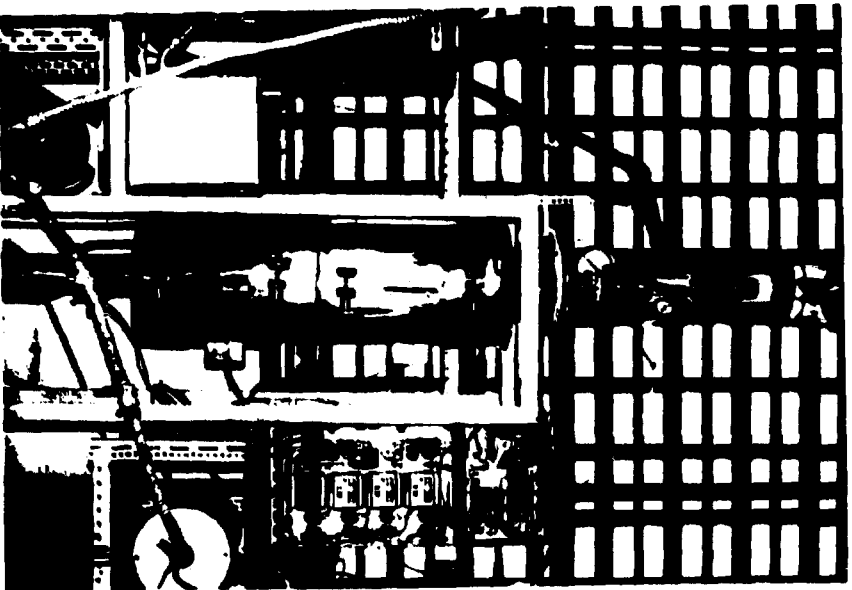


Figura 29: Reator de redução

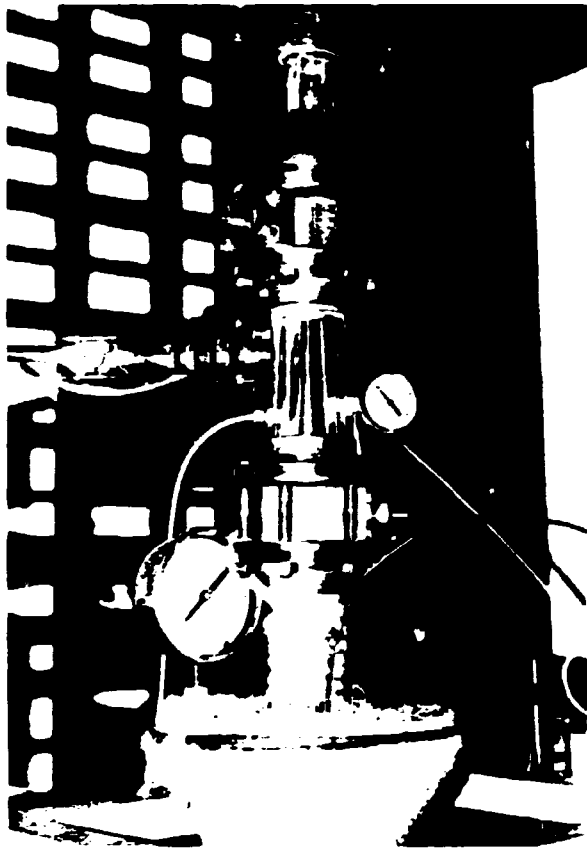


Figura 30: Dispositivo para alimentação de TCAU



Figura 31: Vaso pulmão de UO₂

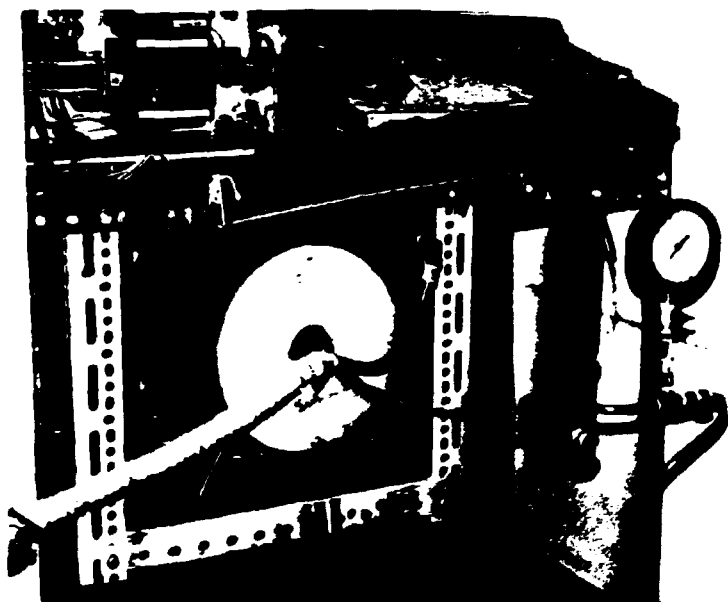
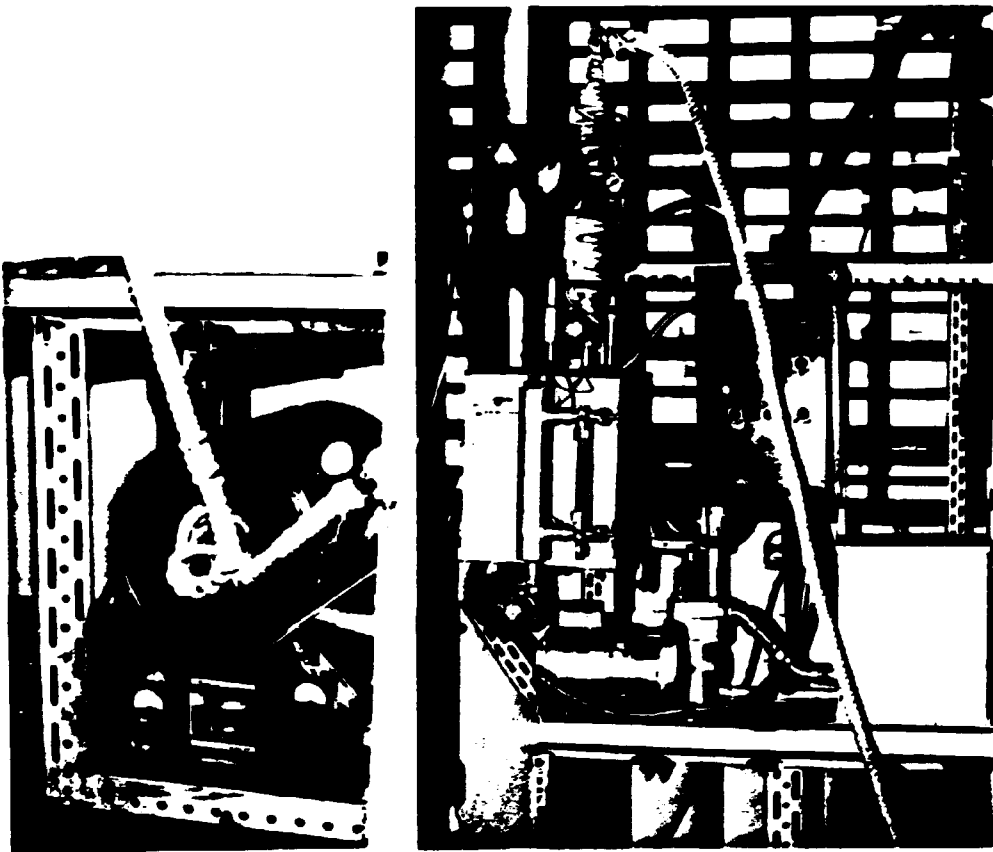


Figura 32: Forno para craqueamento da amônia



a

b

Figura 33: Equipamento para pirohidrólise
a) Forno para superaquecimento de vapor
b) caldeira

5.3 Descrição sucinta do procedimento de redução de TCAU a UO_2 em Leito Fluidizado

Estando os fornos na temperatura de 550 °C, a operação é iniciada pela passagem de amônia craqueada. Inicia-se então a adição do TCAU em pequenas quantidades de 60 gramas. Inicialmente, ocorre a decomposição do TCAU a UO_3 e posteriormente a redução a UO_2 conforme as reações químicas vistas anteriormente.

Após o término da alimentação, interrompe-se a passagem de amônia craqueada, encerrando a etapa de redução do TCAU. Em seguida, inicia-se a etapa de pirohidrólise, que consiste na passagem de vapor d'água superaquecido (temperatura da ordem de 500 °C). A finalidade deste procedimento é a remoção do fluoreto (F^-), devido a problemas de corrosão nos reatores nucleares, causados por este elemento. A pirohidrólise é feita com o reator a uma temperatura de 650 °C, por duas horas.

Encerrada a pirohidrólise, procede-se uma nova passagem de amônia craqueada durante 30 minutos, visando reduzir a UO_2 aquelas moléculas que eventualmente tenham se oxidado durante a passagem de vapor.

Em seguida, o material é descarregado para o vaso pulmão (C), onde é resfriado e passivado. A passivação é obtida através da passagem de nitrogênio comercial. A baixa concentração de oxigênio (O_2) presente neste gás é suficiente para aumentar ligeiramente a relação O/U do UO_2 , conferindo-lhe maior estabilidade.

Capítulo 6

Resultados e Conclusões

6.1 Especificação para o pó de Dióxido de Urânio /30/

Os pós de UO_2 para sinterização devem ter um conjunto de propriedades físico-químicas determinadas, que permitem definir o processo de fabricação das pastilhas. Esse conjunto de propriedades deve objetivar a sinterabilidade do pó, ou seja, deve estar diretamente relacionado ao mecanismo de sinterização.

No processo de sinterização das pastilhas de UO_2 os principais parâmetros que determinam o mecanismo de densificação são: reatividade química (impurezas), densidade e tamanho médio das partículas, relação O/U

(oxigênio/urânio) e área de superfície específica. Deve-se porém salientar que esses parâmetros apresentam uma interdependência bastante grande.

6.1.1 Concentração máxima de impurezas

Para serem usados na fabricação do combustível nuclear, os compostos de urânio devem possuir altos teores de pureza química /15/. Isto se deve ao fato de que a presença de certos elementos, mesmo em pequenas quantidades, pode causar a diminuição no fluxo de nêutrons, absorvendo-os e dificultando o prosseguimento da reação de fissão nuclear em cadeia.

Nas diversas etapas de processamento do Urânio, muitas impurezas permanecem no produto final. Por esta razão, um controle analítico se faz necessário. Utiliza-se, para este controle, a espectrografia de emissão ótica.

a) Impurezas não metálicas

A Tabela XVII apresenta a concentração máxima permissível de impurezas não metálicas no pó de UO_2 .

**TABELA XVII - CONCENTRAÇÃO MÁXIMA
DE IMPUREZAS NÃO METÁLICAS NO
PÓ DE UO₂ /1/**

Elemento	Concentração	Unidade	Base
C	100	µg/g	U
Cl	25	µg/g	U
F	20-30	µg/g	U
N	75	µg/g	U
P	300	µg/g	U
S	300	µg/g	U
H (H ₂ +H ₂ O)	100-400	µg/g	U

b) Impurezas metálicas

A Tabela XVIII apresenta a concentração máxima permissível de impurezas metálicas no pó de UO₂.

**TABELA XVIII - CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE
IMPUREZAS METÁLICAS NO PÓ DE UO₂ /1/**

Elemento	Concentração	Unidade	Base
Ag	0,1-40	µg/g	U
Al	250	µg/g	U
B	0,2	µg/g	U
Ca	200	µg/g	U
Co	100	µg/g	U
Cr	250	µg/g	U
Fe	500	µg/g	U
Ni	250	µg/g	U
Si	250	µg/g	U

6.1.2 Quantidade total de urânio

A quantidade total de urânio deve ser superior a 87,7% em peso.

É determinada calcinando-se uma massa conhecida de UO_2 e pesando-se o U_3O_8 produzido /21/.

6.1.3 Relação oxigênio/urânio (O/U)

Vários estudos foram realizados por diversos pesquisadores a respeito da influência da relação O/U na sinterização das pastilhas de UO_2 /5, 6, 40/. As experiências mostraram que um excesso de oxigênio é favorável para a obtenção de pastilhas de alta densidade.

A razão estequiométrica do pó de UO_2 deve ser $2,12 \pm 0,05$.

A relação O/U é calculada determinando-se os teores de urânio total, urânio IV e urânio VI da amostra através de reações químicas /22/.

6.1.4 Densidade solta e batida

A densidade solta é a massa de uma unidade de volume de um pó solto. A densidade solta depende basicamente /31/:

- da densidade do sólido
- do tamanho das partículas
- da forma das partículas
- da superfície das partículas

O valor da densidade solta pode atingir de 10 a 50 % da densidade teórica do material.

Partículas esféricas apresentam geralmente maior densidade solta do que as demais formas. A forma e o tamanho das partículas afetam diretamente o agrupamento do pó num recipiente.

Ao vibrar-se uma quantidade de pó solto, a densidade aumenta. Essa é a denominada *densidade batida* /31/. Este é um parâmetro muito importante para o armazenamento ou transporte de pó em recipientes padronizados.

O método utilizado para determinação da densidade batida do pó é descrito na ASTM B 527-70. Utiliza-se normalmente 50 g de amostra. Um cilindro graduado contendo o pó deve sofrer aproximadamente 3.000 batidas antes de ser medido o volume final.

Os valores especificados são:

Densidade solta	mínimo 1,5 g/cm ³
Densidade batida	0,7 g/cm ³ superior à densidade solta

6.1.5 Tamanho médio de partícula

O valor típico para o tamanho médio

de partícula do UO_2 deve estar no intervalo de 10-20 μm .

Utilizou-se para determinação da distribuição granulométrica do pó o aparelho Sedigraph 5000 ET. A análise é baseada na sedimentação do pó em um líquido apropriado. A variação da concentração das partículas é detectada por um feixe de raios-X, gerando uma curva de sedimentação que nos fornece a distribuição granulométrica do material analisado.

6.1.6 Área de superfície específica

Um dos mecanismos de transporte de massa envolvida numa sinterização é a difusão superficial, considerada um dos estágios, ao lado da difusão volumétrica, da evaporação-condensação, do escoamento viscoso e do escoamento plástico. Sabe-se, ainda, que durante o processo de sinterização estão envolvidas energias de superfície, responsáveis pelo processo de aglomeração. Nessas condições, o processo de sinterização relaciona-se com a superfície da matéria prima a ser sinterizada. A natureza da superfície pode ser avaliada por meio de medidas quantitativas, ou seja, pela determinação da área de superfície específica.

No caso específico do UO_2 , já se realizaram vários estudos na tentativa de correlacionar a influência da área de superfície específica com a densificação da pastilha. O valor para a área de superfície específica, visando uma pastilha sinterizada de elevada densidade, deve estar compreendida entre 4 e 6 m^2/g .

A área de superfície específica do pó de UO_2 foi determinada através do aparelho Area Meter II /35, 36/, baseado no processo de medida desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller. Obtem-se uma curva, a temperatura constante, relacionando a quantidade de gás adsorvida em função da pressão. Esta curva é chamada de isoterma de adsorção e através dela calcula-se a área de superfície específica do pó analisado.

6.1.7 Fluidez

A *escoabilidade* de um pó é definida como o tempo necessário para uma quantidade de pó escoar através de um orifício, cujas dimensões são especificadas pela ASTM B 213-48 (1965) /31/. Deve se utilizar uma quantidade de 50 g de pó.

Este parâmetro é importante pois a velocidade de escoamento indica o tempo necessário para o enchimento da cavidade de uma matriz no processo de compactação.

É conhecido que pós finos apresentam baixa escoabilidade /31/. Observa-se também que o tempo de escoamento depende da densidade solta do pó numa razão inversa, isto é, quanto maior a densidade solta, menor o tempo de escoamento.

O pó é considerado de boa fluidez se, uma quantidade de 50 g flui através de um funil (com 10 mm de diâmetro, 25 mm de altura e ângulo de 60°) num tempo inferior a

3 segundos.

6.2 Experimentos de Redução de TCAU a UO_2 em Leite Fluidizado

Com o objetivo de estudar os parâmetros de processo e sua influência nas características do pó de UO_2 , foram realizados experimentos de redução de TCAU no protótipo descrito no capítulo 5.

O tricarbonato de amônio e urânio para produzir, a partir de sua decomposição e redução, um pó de UO_2 com características adequadas às etapas subsequentes, deve possuir propriedades físicas e químicas bem definidas. Isso se faz necessário não somente devido à forte interdependência entre as propriedades do pó de TCAU e o pó de UO_2 como também ao rigor das especificações do produto final, pastilhas de UO_2 sinterizadas. Nas Tabelas XIX e XX apresentam-se as principais características físicas e químicas que deve possuir o pó de TCAU - matéria prima deste trabalho.

TABELA XIX - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO TCAU /34/

Área de superfície específica	~ 0,2 m ² /g
Densidade solta	1,0 a 1,5 g/cm ³
Granulometria	20 a 80 μ
Forma do cristal	mono cristal prismático arredondado nos vértices e nos lados cuja a relação de diâmetro está entre 1:1 e 3:1
Densidade teórica	2,77 g/cm ³

TABELA XX - PRINCIPAIS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO TCAU /34/

Fórmula grama		
	Teórico	Prático
Massa molecular	522,03	522
Urânio (%)	45,60	40 a 45
UO ₂ (%)	51,73	50 a 51,7
NH ₄ ⁺ (%)	13,79	13 a 13,7
CO ₃ ⁻² (%)	34,48	33,8 a 34,4
F ⁻ (μg/g)	-	< 500
H ₂ O (%)	-	2 a 3

Impurezas Gerais no TCAU	(E1) μg/g TCAU
Ag, Bi, Cd, Cu, Mg, Ca,	
Mo, Pb, Sn, W, Ta, Ti, Th	< 200
Al, Mn, P	250
Cr, Ni, Si, V, Zn	200
B	2
Fe	< 50
Cl	20
Co	10
Ca, Ba	2

Na Figura 34 apresenta-se a análise termogravimétrica do pó de TCAU. A análise termogravimétrica nos fornece uma curva de perda ou ganho de massa em função da temperatura /15/. Os patamares desta curva representam massa constante. A análise termogravimétrica do TCAU foi realizada no equipamento TGA-7 da Perkin Elmer. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto. Ocorre inicialmente a perda de água. Em seguida, há a decomposição do TCAU, liberando dióxido de carbono (CO₂) e Amônia (NH₃), segundo as reações vistas no capítulo 2. A liberação do dióxido de carbono e da amônia provoca uma grande

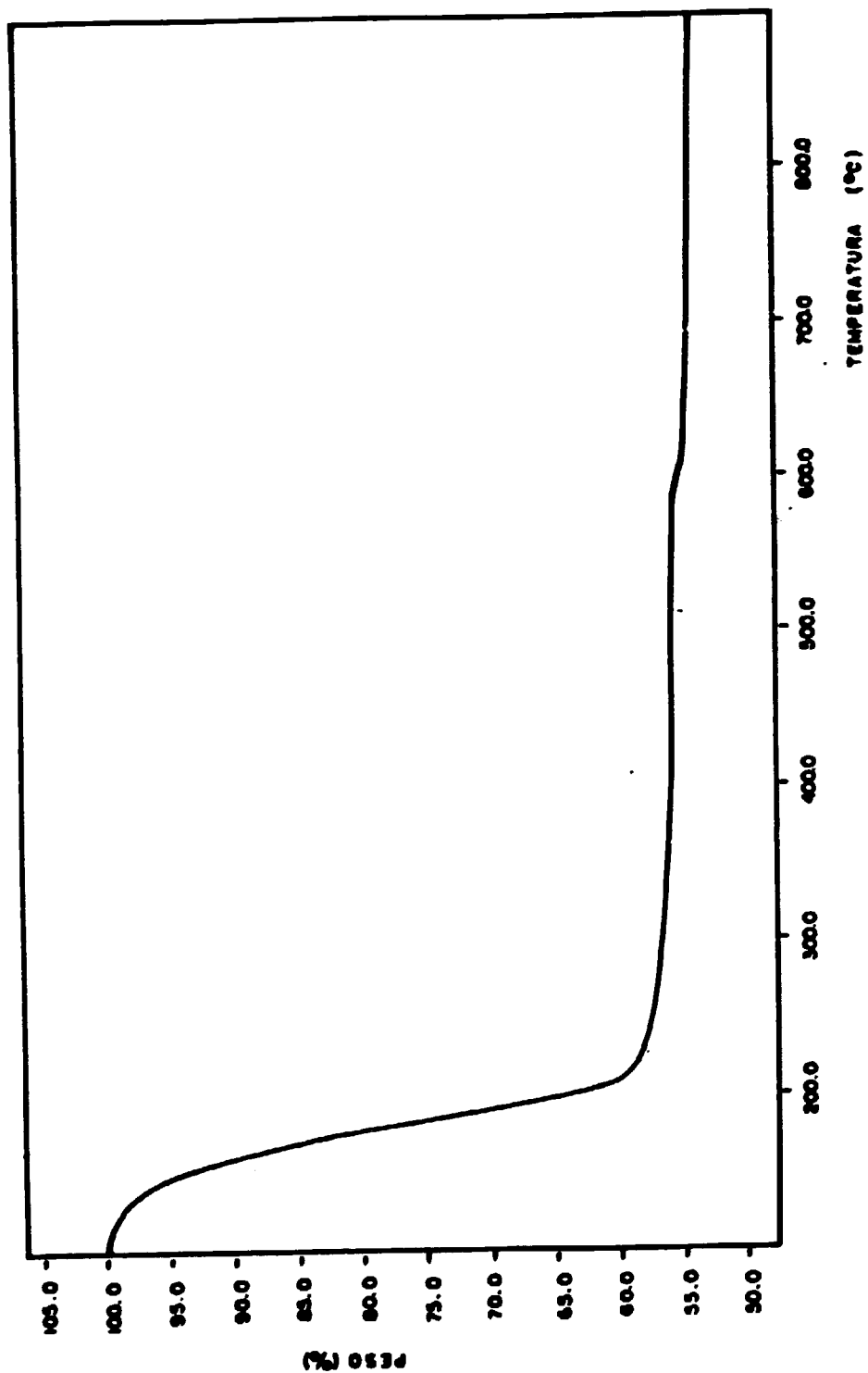


FIG. 34 - CURVA TERMOSGRAVIMÉTRICA DA DECOMPOSIÇÃO DO TCAU

perda de massa, indicada pela rampa entre as temperaturas 100 e 200 °C. Entre 200 e 600 °C há um patamar, devido à formação do trióxido de urânio (UO_3). Para temperaturas superiores a 600 °C, há a formação de outro óxido de urânio, o U_2O_6 .

Na Figura 35 apresenta-se a curva de distribuição granulométrica do TCAU. A análise foi realizada no aparelho Sedigraph 5000 ET, utilizando-se o n-butanol como líquido de sedimentação. Antes de ser submetida à análise, a amostra é desagregada no ultra-som por um minuto com intensidade de 20% da capacidade do aparelho. O ensaio nos fornece a curva da porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro esférico equivalente. Neste gráfico, obtém-se para uma massa acumulada de 50% o valor do tamanho médio de partícula, em torno de 25 μm .

6.2.1 Experimentos preliminares de redução

Estes experimentos tiveram como objetivo ajustar o processo às modificações efetuadas no protótipo com o uso de um novo sistema de descarga e da utilização da placa distribuidora cônica. Em alguns experimentos, obteve-se uma mistura de UO_2 e U_2O_6 . Com o ajuste do processo, este problema deixou de existir, obtendo-se UO_2 puro.

O processo de obtenção do UO_2 a partir do TCAU por leito fluidizado é em batelada e consiste basicamente de 4 etapas:

a) alimentação do TCAU no forno e etapa inicial de redução, em atmosfera de H_2 (hidrogênio).

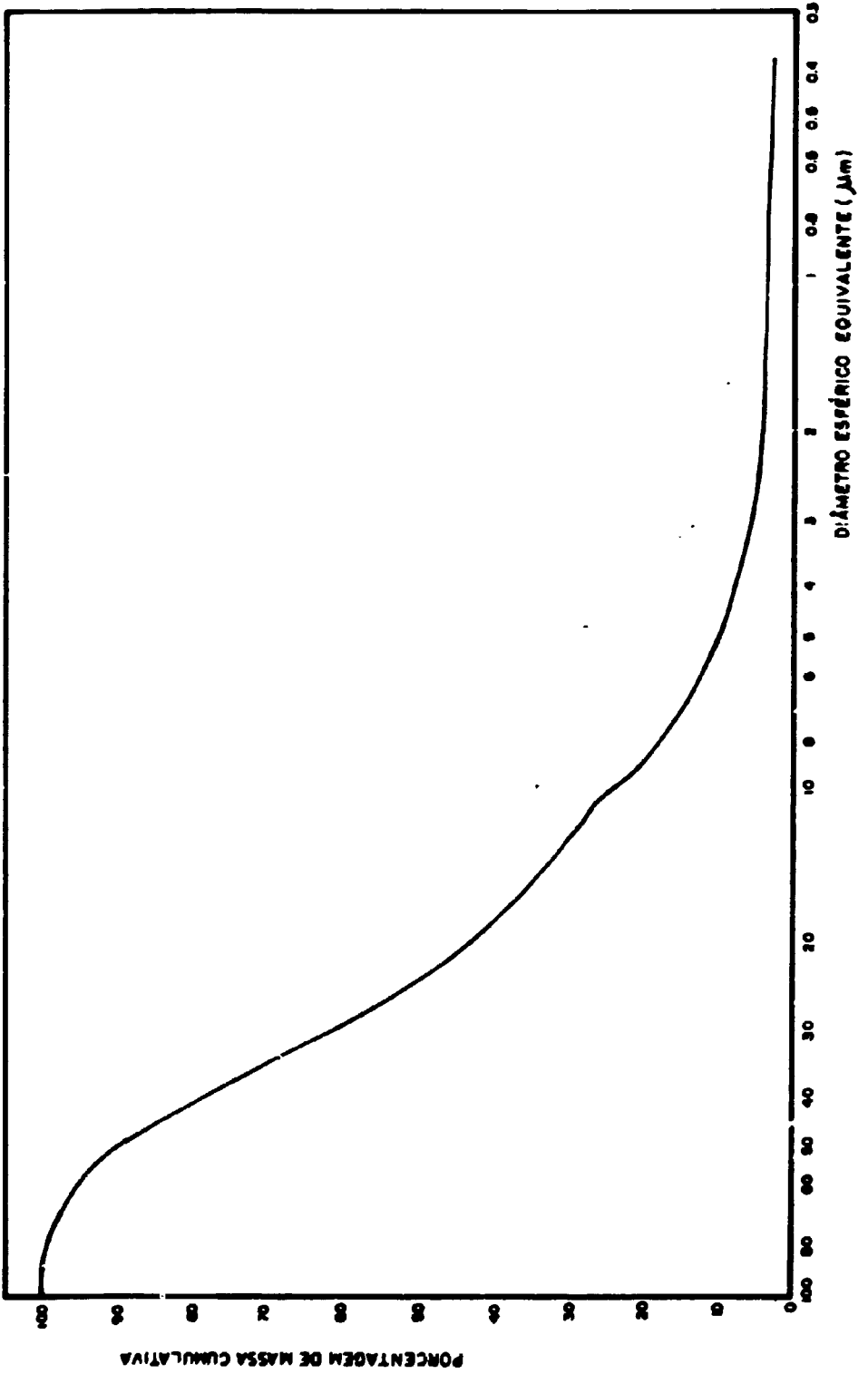


FIG. 35 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO TCAU

- b) pirohidrólise, em atmosfera de vapor d'água.
- c) etapa final de redução, em atmosfera de H_2 .
- d) passivação do produto, em atmosfera de N_2 (nitrogênio) comercial ou ar.

6.2.2 Influência da Variação dos Parâmetros do Processo de Redução sobre as propriedades do pó de UO_2

A etapa de pirohidrólise do pó de UO_2 objetiva reduzir o fluoreto contaminante. Isso é feito passando-se vapor d'água superaquecido (~ 500 °C) no reator de leito fluidizado. A temperatura do pó de UO_2 e o tempo de pirohidrólise determinam o teor final de fluoreto e as características físicas do produto. Após a etapa de pirohidrólise passa-se novamente o hidrogênio para reduzir qualquer urânio que possa eventualmente ter sido oxidado durante a etapa anterior.

Após os testes preliminares, realizou-se uma série de experimentos visando estudar qual a influência dos principais parâmetros de processo (temperatura / tempo de redução e temperatura / tempo de pirohidrólise) nas propriedades físicas e químicas do pó de UO_2 .

O produto obtido foi caracterizado química e fisicamente através de diversas análises. O pó obtido foi caracterizado como dióxido de urânio por difração de raios-X. Além deste, foram realizados ensaios para determinação da distribuição granulométrica, área de superfície específica, porosidade, teor de fluoreto, escoabilidade e densidade solta.

O estágio inicial da sinterização depende fundamentalmente da área de superfície específica.

Segundo Haas /18/ a área de superfície específica deve ser de aproximadamente $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Pós com áreas de superfície específica alta tendem a produzir pastilhas com baixas densidades. Por outro lado, pós com valores muito baixos da área de superfície específica conduzem a baixos resultados na sinterização.

Em conclusão, é importante que se obtenha um pó com área de superfície específica dentro de uma faixa de valores, quando se objetiva a produção de pastilhas de elevada densidade. Há uma grande interdependência entre os fatores: área de superfície específica, relação O/U e tamanho de partícula, o que nunca pode ser esquecido em uma caracterização de pós de UO_2 para sinterização.

Inicialmente os testes objetivaram analisar o tempo necessário para a etapa de pirohidrólise.

A Tabela XXI apresenta os resultados dos primeiros experimentos para pirohidrólise do pó de UO_2 .

O ânion fluoreto é detectado em microquantidades em solução por meio de eletrodos seletivos conectados a um analisador de íons, após ter-se realizado a separação dos cátions por troca iônica /23/.

Nota-se através da Tabela XXI, que embora tenha ocorrido um maior arraste do fluoreto com o aumento do tempo de pirohidrólise, não se atingiu o teor de fluoreto exigido de 20-30 ppm (item 6.1.1 a).

Para solucionar este problema, novos experimentos foram realizados. Constatou-se que, quando da utilização da placa cônica, é necessário que a massa de UO_2

ocupe toda a cavidade da placa. Caso contrário, formam-se caminhos preferenciais, não permitindo uma boa fluidização e provocando um arraste insatisfatório do fluoreto.

TABELA XXI
EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE
PIROHIDRÓLISE DO PÓ DE UO_2

TEMP. REATOR (°C)	TEMPO DE PIROHID. (h)	TEOR F^- NO TCAU ($\mu g/g$) ¹	TEOR F^- NO UO_2 ($\mu g/g$) ¹
650	1	500 \pm 10	300 \pm 10
650	1	520 \pm 10	230 \pm 10
650	2	520 \pm 10	300 \pm 10
650	3	520 \pm 10	130 \pm 10

¹base: U

Novos experimentos de pirohidrólise foram então realizados utilizando-se uma massa maior de pó. A Tabela XXII resume os resultados obtidos.

Observa-se (Tabela XXII) que apenas 1 hora de pirohidrólise a 650 °C é suficiente para reduzir o teor de fluoreto a níveis aceitáveis. Porém, na temperatura de 550 °C a taxa de redução do fluoreto foi muito baixa, resultando um pó de UO_2 com teor de fluoreto acima do limite máximo (30 ppm).

TABELA XXII
EXPERIMENTOS DE PIROHIDRÓLISE
DO PÓ DE UO₂

Temp. reator (°C)	Tempo Pirohid. (h)	Teor F ⁻ TCAU (μg/g) ¹	Teor F ⁻ UO ₂ (μg/g) ¹
650	1	520 ± 10	16 ± 3
550	1	520 ± 10	145 ± 10
550	2	520 ± 10	111 ± 10

¹base: U

Mantendo-se a temperatura de pirohidrólise constante em 650 °C, foram realizados ensaios visando analisar a influência do tempo de pirohidrólise sobre a área de superfície específica do pó de UO₂ resultante.

TABELA XXIII - PARÂMETROS DO PROCESSO DE REDUÇÃO
E CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE UO₂ OBTIDO

Redução temp. (°C)	tempo (min.)	Pirohidrólise temp. (°C)	tempo (h)	Área sup. específica (m ² /g)	Dens. Solta (g/cm ³)
600	95	650	1	8,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1
600	95	650	2	7,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1
600	95	650	3	5,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Da Tabela XXIII podemos concluir que a área de superfície específica do pó de UO₂ decresce com o aumento do tempo de pirohidrólise.

Na etapa de redução, o forno de leito fluidizado é mantido sob atmosfera de hidrogênio visando transformar o TCAU em pó de UO_2 .

Os ensaios experimentais demonstraram que a temperatura de redução de 550 °C é insuficiente para a redução completa do TCAU a UO_2 . Por este motivo, foi adotada a temperatura de 600 °C.

A Figura 36 demonstra que o tempo de redução afeta diretamente a atividade do produto.

Na Figura 37 apresenta-se a curva de análise porosimétrica do pó de UO_2 obtido no leito fluidizado, obtida com um porosímetro de mercúrio Autopore-II 9220, da Micrometrics.

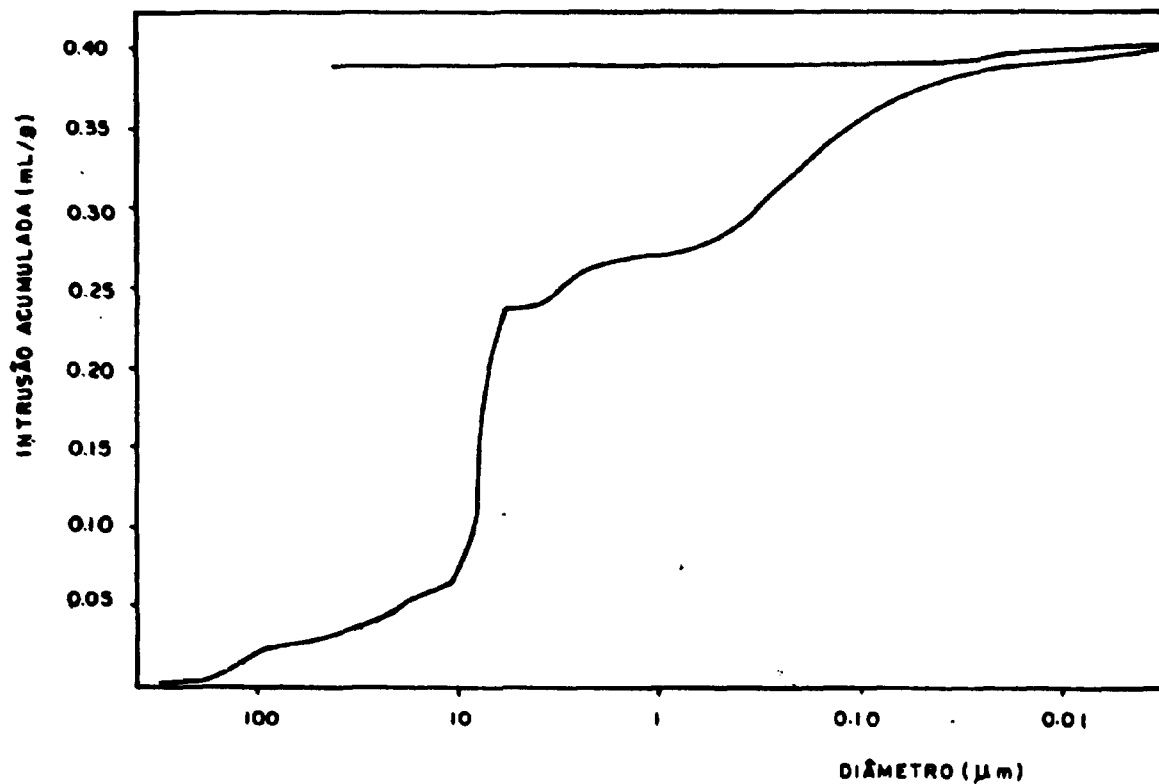


FIG. 37 - CURVA INTRUSÃO ACUMULADA X DIÂMETRO DE POROS DO PÓ DE UO_2

A análise é feita através da intrusão de mercúrio nos poros de uma amostra /37/. O ensaio é constituído de duas etapas: inicialmente faz-se a intrusão do mercúrio, com pressão crescente até se atingir 60.000 psi; na sequência, faz-se a extrusão do mercúrio, quando a pressão varia de 60.000 psi até um limite inferior, pré-determinado pelo operador. Normalmente, fixa-se como limite inferior uma pressão de 100 psi.

Inicialmente, ocorre a penetração do mercúrio nos vazios entre partículas e em seguida nos poros do material analisado /27/.

O aparelho nos fornece a curva de intrusão acumulada em função do diâmetro de poros. A análise da Figura 37 nos permite deduzir que:

a) As partículas apresentam predominantemente poros com diâmetros médios de 0,10 a 3 μm .

b) A fração maior do volume total de poros consiste de poros com diâmetro inferior a 0,50 μm .

A análise porosimétrica dos diversos pós de UO_2 resultantes dos experimentos forneceram curvas muito parecidas com aquela mostrada na Figura 37. Isto demonstra que a alteração dos parâmetros de processo não alteram as características porosimétricas do pó de UO_2 , ou seja, a distribuição e o tamanho de vazios entre as partículas são semelhantes em função de um acomodamento semelhante. Este fato pode ser notado através da Tabela XXIII, que apresenta a área total de poros e o diâmetro médio de poros dos pós de UO_2 obtidos nos diversos experimentos de redução.

Os resultados obtidos nos

experimentos estão apresentados na Tabela XXIV.

TABELA XXIV - CARACTERÍSTICAS POROSIMÉTRICAS DO PÓ DE UO_2

Exp.	Tempo de Pirohidrólise (h)	Tempo de Redução (min.)	Temp. de Redução ($^{\circ}C$)	Área total de poros (m^2/g)	Diâmetro médio de poros (μm)
A	1	157	550	5,5	0,19
B	1	107	550	8,4	0,22
C	2	95	600	6,3	0,18
D	3	95	600	5,1	0,22
E	2	90	600	5,5	0,19
F	1	90	600	6,9	0,15
G	2	90	600	5,5	0,16
H	3	90	600	5,6	0,17
I	2	90	600	6,3	0,16

Obs: A temperatura de pirohidrólise foi mantida constante em todos os testes em $650^{\circ}C$.

A Figura 38 apresenta a curva de distribuição granulométrica do pó de UO_2 do leito fluidizado, utilizando-se o n-butanol como líquido de sedimentação. A amostra foi previamente desagregada no ultra-som por 1 minuto, com intensidade de 20% da capacidade do aparelho. Verificou-se que o diâmetro do pó analisado é de 8 μm . Este foi o tamanho médio de partícula encontrado em todos os experimentos. As curvas obtidas com os outros pós foram bastante similares. O tamanho médio de partícula do pó de UO_2 depende fundamentalmente do tamanho médio de partícula do pó de TCAU de origem, sendo aproximadamente $1/3$ deste valor. A variação dos parâmetros de processo não causou alteração no tamanho médio de partícula do

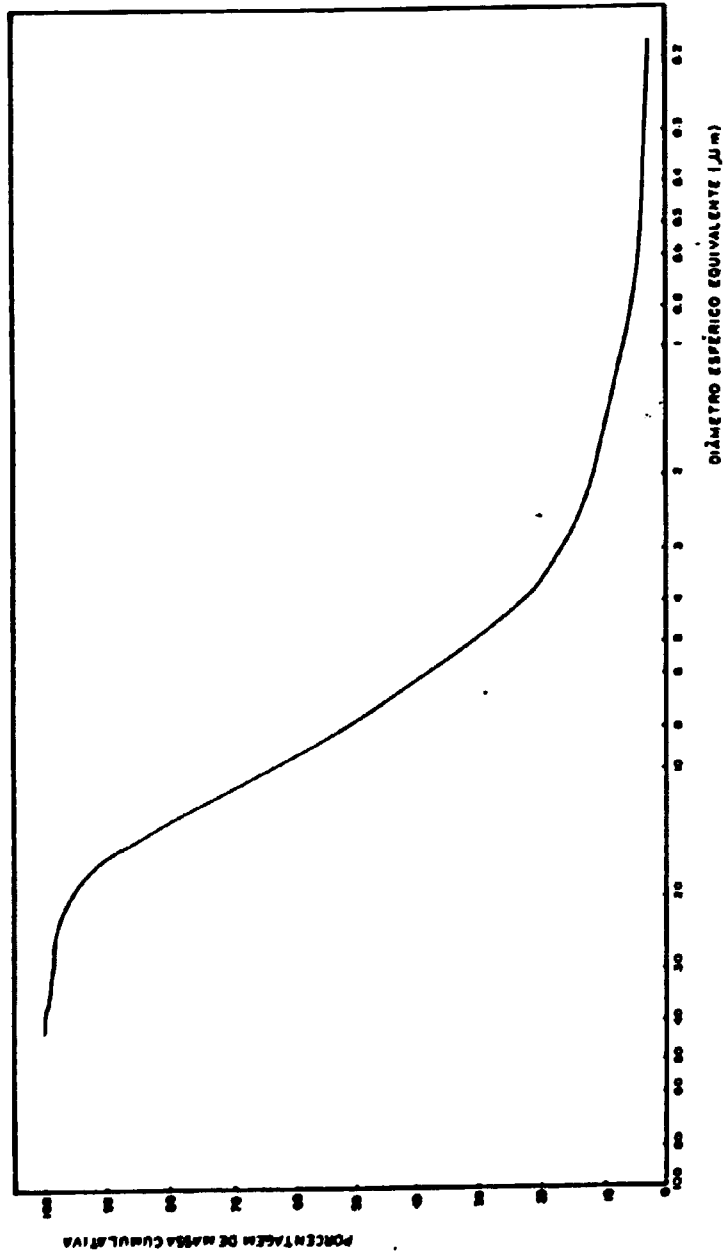


FIG 38 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE UO₂

pó de UO_2 conforme podemos notar pela Tabela XXV. Estes resultados mostram que o tamanho médio de partícula independe dos parâmetros de processo, dependendo do tipo de processo utilizado e das características do pó de TCAU que lhe dá origem.

TABELA XXV
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA
DO PÓ DE UO_2

Experimento	Tamanho médio (μm)
A	8
B	9
C	9
D	7
E	7
F	8
G	8
H	8
I	8

Na Tabela XXVI apresenta-se a concentração de impurezas do pó de UO_2 obtido através do leito fluidizado. Comparando-se esses resultados com os valores especificados (item 5.1.1 a e b) conclue-se que a concentração de impurezas está dentro da faixa especificada.

**TABELA XXVI - CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS
NO PÓ DE UO₂**

Elemento	Concentração (µg/g)	Base
Cd	< 0,1	U
B	< 0,2	U
P	< 55	U
Fe	36	U
Cr	24	U
Ni	6	U
Mo	2	U
Zn	< 10	U
Si	110	U
Al	54	U
Mn	2	U
Mg	30	U
Pb	1	U
Sn	50	U
Bi	< 2	U
V	< 3	U
Cu	> 51	U
Ba	< 1	U
Co	< 10	U

A Figura 39 apresenta o difratograma de raios-X do pó produzido no protótipo, cuja análise indica ser dióxido de urânio. A Figura 40 é uma fotografia deste mesmo pó de UO₂, obtida através de microscopia eletrônica de varredura. O UO₂ possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

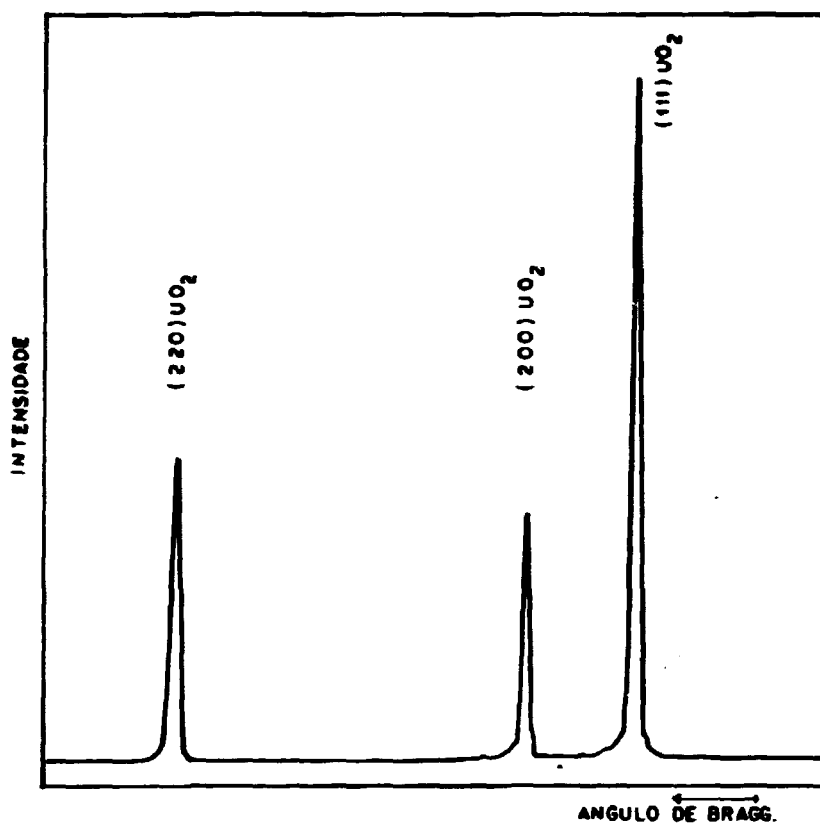


FIG.39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X DO PÓ DE UO₂ OBTIDO NO LEITO FLUIDIZADO

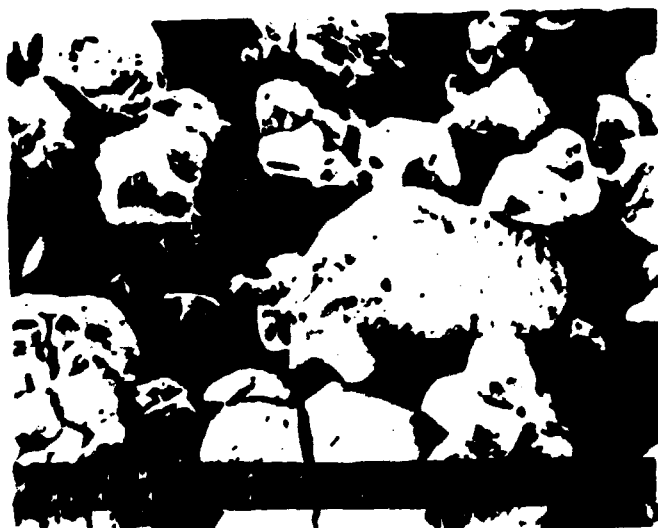


Figura 40: Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de UO₂ obtido no leito fluidizado

6.3 Testes de compactação e sinterização de pastilhas

Visando analisar o comportamento do pó de UO_2 , realizaram-se testes de compactação e sinterização do pó obtido em um dos experimentos. Na Tabela XXVII apresenta-se as características físicas do pó de UO_2 utilizado nos testes além das condições do processo de redução do TCAU.

**TABELA XXVII
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO PÓ DE UO_2
E PARÂMETROS DO PROCESSO DE REDUÇÃO**

Temperatura de redução ($^{\circ}C$)	600
Tempo de redução (min.)	90
Temperatura de pirohidrólise ($^{\circ}C$)	650
Tempo de pirohidrólise (min.)	60
Tamanho médio de partícula (μm)	7
Área de superfície específica (m^2/g)	$5,5 \pm 0,1$
Relação O/U	2,2
Densidade solta (g/cm^3)	$2,0 \pm 0,1$

Para a compactação das pastilhas de UO_2 foi utilizada uma matriz flutuante com diâmetro de 12 mm com pressões de 3, 3,5 e 4 tf/cm^2 . A matriz foi lubrificada com estearato de zinco. Após a compactação, as pastilhas foram sinterizadas a 1650 ± 10 $^{\circ}C$ durante três horas numa atmosfera de hidrogênio. Na Tabela XXVIII apresentam-se os resultados obtidos do controle dimensional das pastilhas "verdes" e sinterizadas. Na etapa de compactação, notou-se que pastilhas "verdes" compactadas com pressões inferiores a 3,5 tf/cm^2 apresentaram baixa densidade (fig. 41). Pressões de compactação

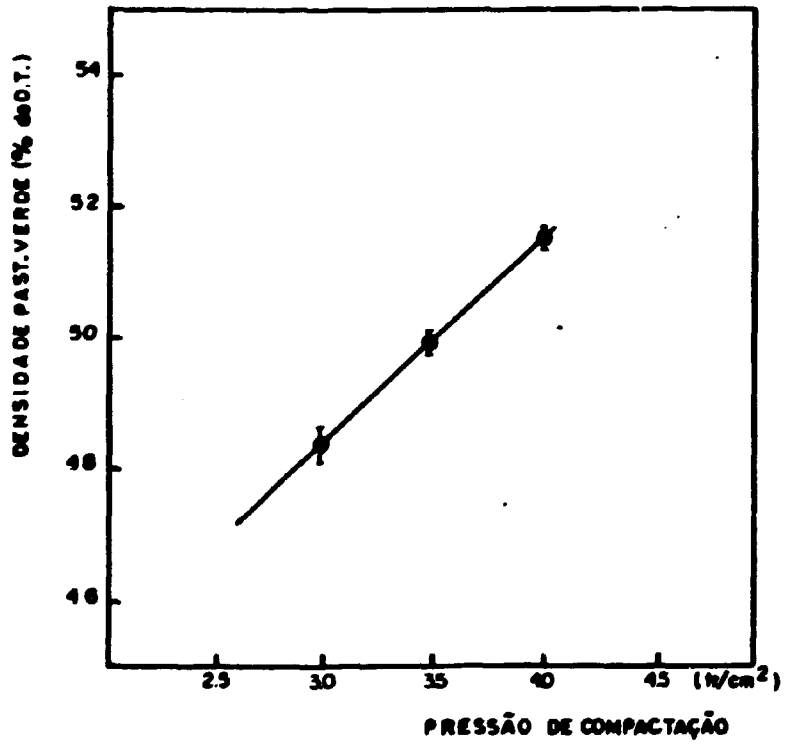


Figura 41: Gráfico da densidade da pastilha "verde" em função da pressão de compactação

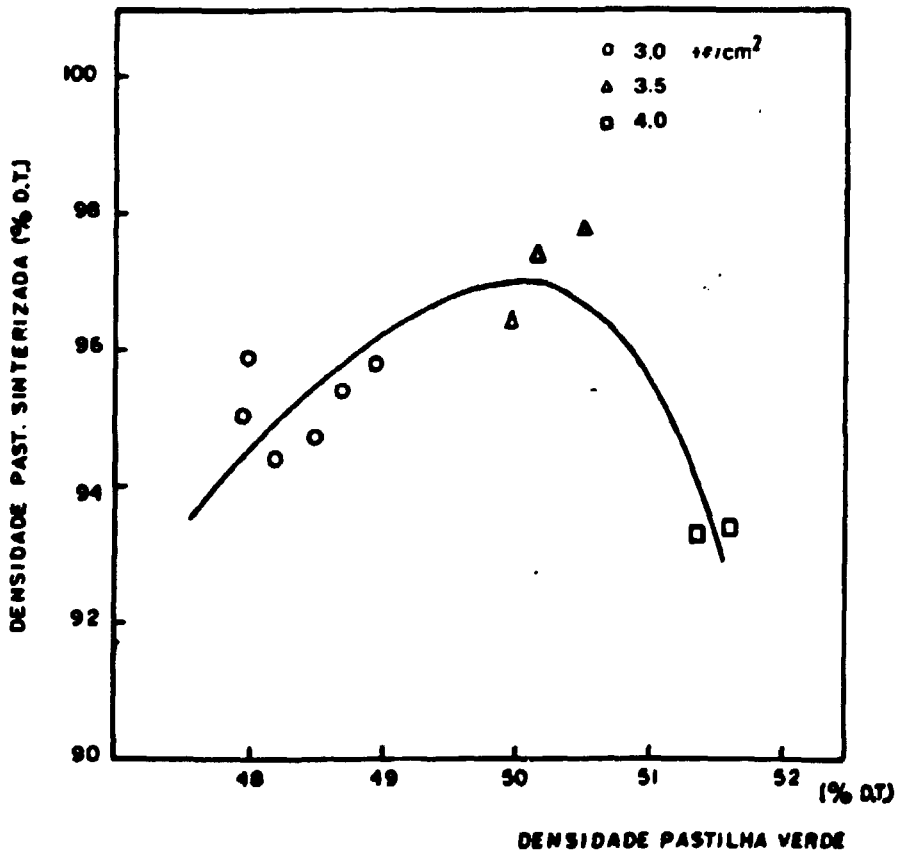


Figura 42: Gráfico da densidade da pastilha sinterizada em função da densidade da pastilha "verde"

superiores a $4,5 \text{ tf/cm}^2$ não resultaram em aumentos significativos na densidade da pastilha "verde", devido ao aparecimento de trincas (laminação da pastilha).

A Figura 42 apresenta a variação das densidades obtidas após a sinterização em função da densidade da pastilha "verde". Constatou-se que pastilhas "verdes" com densidade superior a 50% da densidade teórica apresentaram uma drástica redução na densificação. Este efeito é, provavelmente, causado pelo aparecimento de trincas internas na pastilha devido à alta pressão de compactação.

Pela análise da Tabela XXVIII e das Figuras 41 e 42 constata-se uma boa taxa de densificação para uma carga de $3,5 \text{ tf/cm}^2$. Para uma carga de 4 tf/cm^2 , ocorre uma menor densificação da pastilha sinterizada, possivelmente por danos causados na etapa de compactação e ao surgimento de micro trincas durante a sinterização.

Na Figura 43 apresenta-se a microestrutura de uma pastilha de UO_2 sinterizada com densidade de $94,3 \pm 0,12 \%$ da densidade teórica. Podemos notar que a porosidade é predominantemente intergranular e os grãos, quanto ao seu tamanho, estão uniformemente distribuídos.

TABELA XXVIII
RELAÇÃO DA DENSIDADE DA PASTILHA VERDE E
DA PASTILHA SINTERIZADA COM A CARGA DE
COMPACTAÇÃO

Carga (tf/cm ²)	Densidade da past. verde (% da DT) ¹	Densidade da past. sinterizada (% da DT) ¹
3,0	48,39 ± 0,40	95,21 ± 0,61
3,5	49,95 ± 0,60	94,31 ± 0,16
4,0	51,55 ± 0,19	90,98 ± 0,59

¹ DT = densidade teórica 10,96 g/cm³

Na Figura 44 apresenta-se o gráfico da porcentagem de grãos em função do seu diâmetro. Verificou-se que a maior parte dos grãos tem um tamanho de 4 μ m, e portanto estão dentro da faixa especificada para pastilhas sinterizadas de UO₂ /33/.



Figura 43: Fotografia por Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de UO₂ sinterizada

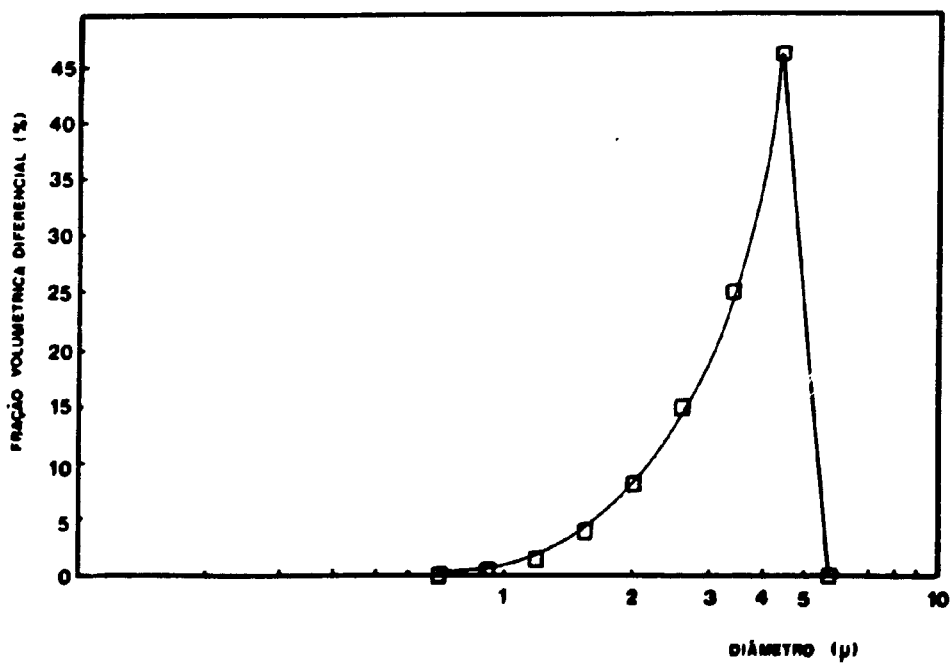


Figura 44: Gráfico da distribuição de tamanho de grãos da pastilha de UO₂ sinterizada

6.4 Conclusões

Os experimentos de fluidização a frio de UO_2 , utilizando placas distribuidoras cônica e plana, e os experimentos de redução de TCAU a UO_2 no protótipo de leito fluidizado nos permitiram chegar às seguintes principais conclusões:

- A utilização de uma placa cônica é mais adequada para o forno de leito fluidizado, por possuir maior área de distribuição do gás e por permitir mais facilmente a retirada do material.
- A massa mínima de pó a ser utilizada depende do volume da placa cônica. Com massas de pó que não ocupem o volume da placa, ocorrem caminhos preferenciais e um contato não satisfatório do gás com as partículas do leito.
- A área de superfície específica decresce com o tempo de pirohidrólise e com o tempo de redução, conforme foi constatado através da tabela XXIII e figura 36, respectivamente.
- Uma temperatura de 650 °C e tempo de 60 minutos de pirohidrólise são suficientes para diminuir os teores de fluoreto do pó de UO_2 a níveis aceitáveis para utilização como combustível nuclear.
- Não há influência dos parâmetros de processo nas características porosimétricas do pó de UO_2 , conforme mostrado na tabela XXIV, e na sua granulometria (tabela XXV).
- O pó de UO_2 obtido via leito fluidizado teve um bom desempenho na sinterização de pastilhas.